PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2 — 15. Januar 1937. Redaktionsschluß für Nr. 4 am 1. Februar 1937 — 38. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

A. Kußmann, Über eine Ausdehnungsanomalie der Platin-Eisen-Legierungen. S. 41.

A. Kußmann und A. Schulze, Zur Definition des „Curiepunktes". S. 42.

G. Thomer, Streuung von Röntgenstrahlen an neonähnlichen Molekülen und an C_6H_6. S. 48.

K. F. Herzfeld, Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen. S. 58.

H. Gockel, Über die Spannungskonstanz von Stabilovoltröhren bei Dauerbelastung. S. 65.

Zuschriften:

A. Piekara und J. Kryczkowski, Eine Vorrichtung zur Erzeugung von Hochspannung aus einer Gleichstromquelle. S. 67.

Besprechungen:

A. v. Buzágh, Kolloidik. Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft. S. 68.

C. Cranz, Lehrbuch der Ballistik. Ergänzungsband. S. 68.

F. Ferchl und A. Süßenguth, Kurzgeschichte der Chemie. S. 68.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 4: Stickstoff, Lieferung 4: *N-O-H*-Verbindungen. Systemnummer 23: Ammonium. Lieferung 1: Element, Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Halogenen. Systemnummer 22: Kalium. Lieferung 1: Element, Verbindungen mit Wasserstoff u. Sauerstoff. Systemnummer 59: Eisen. Teil A: Metall und Legierungen. Lieferung 8: Mechanische und thermische Eigenschaften der Stähle usw., ternäre Systeme bis *Fe-Be-K*. S. 69.

G. Heussel, Elementare Elektrizitätslehre. III. Teil. Das magnetische Feld. S. 69.

P. Jordan, Die Physik des 20. Jahrhunderts. S. 70.

E. März, Das Aprilwetter und seine Schauerserien. S. 71.

W. Petersen, Schwimmaufbereitung (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe). S. 71.

M. Planck, Vom Wesen der Willensfreiheit. S. 71.

F. Tölke, Besselsche und Hankelsche Zylinderfunktionen nullter bis dritter Ordnung vom Argument $\sqrt{i}$. S. 72.

Nachrichten. S. 72.

ABHANDLUNGEN.

Über eine Ausdehnungsanomalie der Platin-Eisen-Legierungen.

Von A. Kußmann.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Wie seit langem bekannt, zeigen die *Ni-Fe*-Legierungen in einem verhältnismäßig engen Konzentrations- und Temperaturbereich (bei rund 35 Proz. *Ni* und Temperaturen unter 150° C) ein starkes Absinken des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf Werte, die um 1 bis 2 Größenordnungen kleiner sind als bei anderen metallischen Stoffen (Invareffekt). Vor einigen Jahren hat Masumoto[1]) bei einer anderen Legierungsgruppe, und zwar ternären *Fe-Co-Cr*-Legierungen, ebenfalls Anomalien der thermischen Ausdehnung und bei einer bestimmten Zusammensetzung (54 Proz. *Co*, 36,5 Proz. *Fe*, 9,5 Proz. *Cr*, Stainless-Invar) einen verschwindenden Ausdehnungskoeffizienten gefunden.

Die weitgehende Ähnlichkeit, die das Zustandsschaubild der *Pt-Fe*-Legierungen[1]) mit dem der *Ni-Fe*-Legierungen aufweist, legte die Vermutung nahe, daß auch bei dem ersteren an analoger Stelle ein Invareffekt auftreten könnte. Entsprechende Versuche an einer Reihe von Legierungsproben haben diese Vermutung bestätigt. Die Ergebnisse der Messungen der thermischen Ausdehnung zwischen 20 und 70° C, die in einer der Rohrmethode von Henning[2]) nachgebildeten Apparatur gewonnen wurden, sind in der Abbildung veranschaulicht. Die thermische Ausdehnung nimmt demnach vom Eisen ausgehend mit Zusatz von Platin erst langsam, dann rascher ab. In der Gegend von 50 Gew.-Proz. (20 At.-Proz.) sind die Ausdehnungskoeffizienten je nach der Wärmebehandlung der Proben (s. u.) sehr verschieden, wobei sowohl positive als auch negative Werte erhalten werden können. Der bei den vorliegend untersuchten Legierungen höchste negative Wert des mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20° und 70° C betrug $-6 \cdot 10^{-6}$, doch ist es leicht möglich, daß noch

1) H. Masumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. **23**, 265, 1934.

1) Vgl. L. Graf und A. Kußmann, Physik. Zeitschr. **36**, 544, 1935.

2) F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **22**, 631, 1907.

höhere Werte gefunden werden. Auch bei 60 Gew.-Proz. *Pt* sind die Ausdehnungskoeffizienten noch negativ, sie steigen dann mit zunehmendem *Pt*-Gehalt wieder an, erreichen ein flaches Maximum bei 75 Gew.-Proz. *Pt* und fallen zum reinen Metall hin ab.

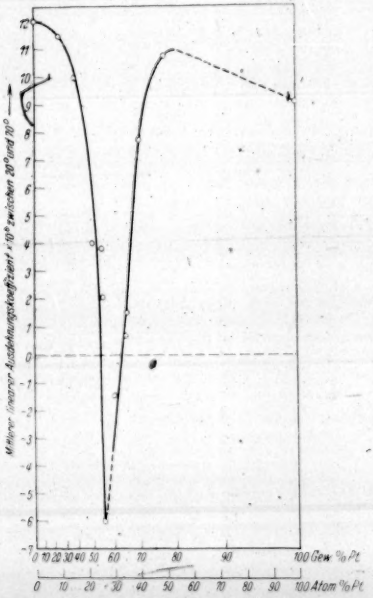


Abb. 1. Ausdehnungskoeffizient der *Pt-Fe*-Legierungen zwischen 20° und 70° C.

Ob die heute gültige Erklärung für derartige Ausdehnungsanomalien — man stellt sich vor, daß eine Überlagerung von zwei entgegengesetzten Erscheinungen, der gewöhnlichen thermischen Ausdehnung und der mit der spontanen Magnetisierung gekoppelten Volumenmagnetostriktion, zustande kommt[1]) — auch auf diesen Fall zutrifft, hat sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden lassen. Ihrem Gefügeaufbau nach gehören die Legierungen mit der geringen thermischen Ausdehnung ins reversible Gebiet mit kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur, sie sind ferromagnetisch mit einem Curiepunkt zwischen 100° und 200° C. Weiter haben Messungen der Druckabhängigkeit der Magnetisierung[2]) ergeben, daß im Vergleich zu andern Metallen eine hohe Druckabhängigkeit vorhanden ist. Darüber hinaus wurde noch beobachtet, daß die zur Erzielung der hohen negativen Werte des Ausdehnungskoeffizienten bei den Proben mit 56 Gew.-Proz. (= 26 At.-Proz.) *Pt* notwendige Wärmebehandlung (langdauerndes Glühen bei 650°) gleichzeitig eine beträchtliche Steigerung der Sättigungsmagnetisierung bewirkt. Umgekehrt zeigen sowohl die von hohen Temperaturen abgeschreckten Proben, die sich im reinen γ-Zustand befinden, als auch die auf tiefe Temperaturen abgekühlten und z. T. in α-Phase umgewandelten Proben nur positive Werte des Ausdehnungskoeffizienten. Es ist daher leicht möglich, daß diese Wärmebehandlung eine besondere Überstrukturphase, etwa Fe_3Pt hervorbringt.

Herrn Dr. Ebert bin ich für die Durchführung einiger Ausdehnungskontrollmessungen, der W. C. Heraeus-Platin-Schmelze G. m. b. H. in Hanau für die freundliche Überlassung einer größeren Platinmenge zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Platin-Eisen-Legierungen in der Gegend von 50—60 Gew.-Proz. *Pt* bei Raumtemperatur geringe positive, z. T. sogar beträchtlich negative Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen.

(Eingegangen 9. November 1936.)

Zur Definition des „Curiepunktes".

Von A. Kußmann und A. Schulze.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Unter „Curiepunkt" pflegt man diejenige Temperatur zu verstehen, bei der der Ferromagnetismus verschwindet, oder unseren heutigen Vorstellungen entsprechend, bei der die „spontane Magnetisierung" den Wert Null (im Felde 0) erreicht.

Demgegenüber ist nun in letzter Zeit verschiedentlich von abweichenden Definitionen des Curiepunktes Gebrauch gemacht worden, die anknüpfen an andere, mit dem Verlust des Ferromagnetismus verbundene Eigenschaftsänderungen, wie beispielsweise der spezifischen Wärme, des magnetokalorischen Effektes, des elektrischen Widerstandes usw. Insbesondere ist es üblich geworden, das Verhalten des elektrischen Widerstandes zur Messung des Curiepunktes heranzuziehen und dabei den Wendepunkt in der Widerstandstemperaturkurve, d. h. also die Spitze des

1) Vgl. Handb. d. Metallphysik, Bd. I (Masing), S. 302, Leipzig 1935.

2) Gemeinsam mit H. Ebert, erscheint demnächst.

Temperaturkoeffizienten (vgl. Abb. 1), als Curiepunkt anzusprechen[1]).

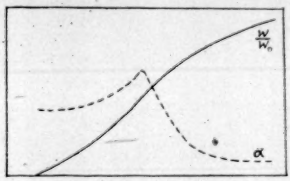


Abb. 1. Verlauf des elektrischen Widerstandes (W/W_0) und seines Temperaturkoeffizienten (α) am Curiepunkt.

Dieses Verfahren der Ableitung des Curiepunktes aus elektrischen Messungen wäre natürlich erlaubt, wenn unsere Vorstellungen uns zwingen würden, einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen diesen beiden Punkten zu postulieren. Solange dies aber nicht der Fall ist, könnte nur eine Übereinstimmung bei einer genauen Messung an sehr verschiedenen Stoffen uns das Recht dazu geben; denn sollte diese Übereinstimmung in Wirklichkeit nur eine ungefähre und keine vollständige sein, so müßte sich, wie es in der Tat ja schon anhebt, ein unerträgliches Durcheinander von Begriffen herausbilden, derart etwa, daß festgestellt wird, daß oberhalb des „Curiepunktes" „noch ferromagnetische Eigenschaften" vorhanden sind.

Im folgenden soll durch das Experiment die Untragbarkeit der neuen Definitionen gezeigt werden, woraus dann folgt, daß die aus ihrer Anwendung gezogenen Schlüsse einer Berichtigung bedürfen. Gleichzeitig ergeben sich aus dieser Messung auch Hinweise für die theoretisch wichtige Frage, ob die Curietemperatur einen scharf definierten Punkt darstellt (wie es neuerdings wieder Svensson[2]) auf Grund von Messungen im Boreliusschen Institut betont hat) oder ob die

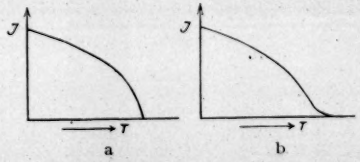


Abb. 2. Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung. a) mit plötzlichem, b) mit asymptotischem Verschwinden am Curiepunkt.

1) Vgl. aus dem neueren Schrifttum etwa die Arbeiten von W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **33**, 953, 1932; Ray-Chaudhuri, Zeitschr. f. Phys. **71**, 473, 1931; W. Englert, ebenda **97**, 94, 1935; G. Scharf, Ann. d. Phys. (5) **25**, 223, 1936.

2) Svensson, Ann. d. Phys. **22**, 97, 1935.

Gebiete ferro- und paramagnetischen Verhaltens durch einen „Curiebereich"[1]) getrennt sind, innerhalb dessen der letzte Rest der spontanen Magnetisierung asymptotisch verschwindet (vgl. Abb. 2).

Versuchsdurchführung.

Grundgedanke der Untersuchung war, an einer größeren Anzahl ferromagnetischer Stoffe je eine magnetische Bestimmung des Curiepunktes und eine elektrische Untersuchung, insbesondere eine Aufnahme der Widerstandstemperaturkurve durchzuführen.

Die Aufgabe, das genaue Verschwinden des Ferromagnetismus auf magnetischem Wege festzustellen, erscheint zunächst einfach, ist aber in Wirklichkeit recht schwierig, und zwar aus zwei Gründen, einem methodischen und einem metallphysikalischen.

Die methodische Schwierigkeit liegt in der Tatsache, daß das für die Messungen gebrauchte, meist hohe Feld in der Nähe des Curiepunktes eine zusätzliche Magnetisierung (sog. „wahre" Magnetisierung) hervorruft, die sich der spontanen Magnetisierung derart überlagert, daß der Abfall der I, T-Kurven mit zunehmender Feldstärke flacher wird, so daß die notwendige doppelte Extrapolation (einmal auf den Schnittpunkt der I–T-Kurve mit der Temperaturachse und dann rückwärts auf $\mathfrak{H} = 0$) mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist.

Aus diesem Grunde ist es also, um den Curiepunkt recht scharf zu erhalten, zweckmäßig, sich nach anderen Methoden umzusehen und insbesondere bei recht kleinen Feldstärken, d. h. im Gebiet der Anfangspermeabilität zu arbeiten. Hier steigt zunächst, wie seit langem bekannt[2]), die Magnetisierung bzw. Permeabilität von Raumtemperatur angefangen immer mehr an, erreicht ein scharfes Maximum in der Nähe des Curiepunktes und erleidet dann einen steilen Abfall, der eine sehr genaue Bestimmung erlaubt. Je kleiner die Meßfeldstärke ist, desto ausgeprägter ist dieser Steilabfall, während bei höheren Feldern der Verlauf bald in flache Kurvenformen übergeht. Vor allem aber kann weiter bei so kleinen Erregungen keine zusätzliche Vergrößerung der Magnetisierung über die spontane Magnetisierung heraus hervorgerufen werden.

Als Meßapparatur zur Bestimmung des Curiepunktes wurde daher eine für diese Zwecke geschaffene Wechselstromanordnung[3]) benutzt, bei

1) Vgl. W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **33**, 953, 1932.

2) Vgl. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) **15**, 195, 196, 1927.

3) Steinhaus und Kußmann, Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt 1928.

der kleine stabförmige Proben in einer Magnetisierungsfeldstärke von etwa 10^{-4} AW/cm mit Verstärker, Gleichrichter und Zeigergalvanometer gemessen wurden. Ein Nachteil unserer speziellen Anordnung war, daß sie nicht die gescherten (Absolut-) Werte, sondern nur relative, von der jeweiligen Probenform abhängige Werte der Anfangspermeabilität lieferte; doch spielt dies für den Charakter der Magnetisierungstemperaturkurven keine Rolle.

Größere Schwierigkeiten als diese methodischen Fragen verursachen nun die metallkundlichen Unsicherheiten.

Wie schon seit langem bekannt, fallen die I–T-Kurven nicht unmittelbar nach Null, sondern weichen nach einem ziemlich steilen Abfall kurz vor Erreichen der Temperaturachse mehr oder weniger weit nach höheren Wärmegraden ab (vgl. Abb. 2b). Dieser so gebildete Unsicherheitsbereich (Curiebereich) kann nun, wenn auch bei kleinen Feldern vorhanden, nicht mehr herrühren von einer Vergrößerung der inneren Magnetisierung durch das äußere Feld, sondern muß seine Ursache in änderen Erscheinungen haben. Es besteht Grund zu der Annahme, daß es sich – da wir es ja niemals mit absolut reinen Metallen zu tun haben – um den Einfluß von Inhomogenitäten[1]) (Konzentrationsschwankungen) innerhalb der Probe handelt, derart, daß einzelne Bezirke der Probe einen etwas anderen Curiepunkt besitzen als andere. Beweis dafür ist die Tatsache, daß diese Endkrümmung der I–T-Kurve (Curiebereich) in Proben derselben Grundzusammensetzung, aber verschiedenen Reinheitsgrades sehr verschieden ist, daß sie weiter in Legierungen gewöhnlich größer ist als in sog. reinen Metallen, und schließlich der Umstand, daß man durch mechanische und thermische Behandlung (insbesondere durch Glühen nach vorangegangener Verfestigung, wobei bekanntlich eine Diffusion und Homogenisierung eintritt) dieses Unsicherheitsintervall verkleinern kann. Einige typische Beispiele sind unten angeführt.

1) Die grundsätzliche Möglichkeit solcher Inhomogenitäten, d. h. einer ungleichmäßigen Verteilung von Legierungsbestandteilen in Mischkristallen (Schichtkristalle) bzw. von Verunreinigungen in Metallen, steht wegen der Konzentrationsunterschiede der an der Soliduslinie zur Erstarrung kommenden Kristallarten außer Zweifel. (Vgl. Piwowarski, Allgemeine Metallkunde, Berlin 1934, S. 93.) Lang dauerndes Glühen bei ausreichender Temperatur führt oft schnell zum Konzentrationsausgleich, doch ist es durchaus denkbar, daß letzte Schwankungen überhaupt nicht oder sehr schwer zu beseitigen sind. Vgl. dazu weiter E. Gumlich, W. Steinhaus, A. Kußmann und B. Scharnow, El. Nachr. Techn. **5**, 83, 1928; sowie die Ausführungen von Portevin und Chevenard (berichtet Zeitschr. f. Metallkd. **28**, 208, 1936).

Die elektrischen Messungen (Aufnahme der Widerstandstemperaturkurven) erfolgten an denselben Proben durch Strom- und Spannungsmessung mittels eines Dießelhorstschen Kompensationsapparates. Die Proben befanden sich dabei in einem evakuierten Porzellanrohr im Innern eines elektrisch geheizten Ofens. Der mögliche Fehler der Widerstandsmessung ist weniger als ein Promille; die zu den Untersuchungen benutzten Thermoelemente (Silber-Konstantan) waren durch mehrfachen Austausch kontrolliert; die Übereinstimmung der Temperaturmessung betrug unter 1°, die Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit der Proben war in beiden Öfen von der Größenordnung 0,5° pro Minute.

Ergebnisse.

Als ferromagnetische Stoffe wurden untersucht: Nickel (drei verschiedene Proben), weiter einige seiner Legierungen, und zwar solche mit gegenüber dem reinen Metall erniedrigtem Curiepunkt (mit *Cu*, *Cr*, *Si*, *Al*, *W*) und solche mit *Co* und *Fe*, bei denen die Curietemperatur heraufgesetzt ist.

Leider stand uns zur Zeit der Durchführung der Untersuchung kein extrem reines Nickel zur Verfügung; es wurden daher benutzt:

I. Carbonylnickel, vakuumgeschmolzen, sonst keine merklichen Verunreinigungen, aber 0,5 Proz. *Mn* als Bearbeitungszusatz.

II. Vakuumgeschmolzenes Nickel: 0,4 Proz. *Fe*, 0,15 Proz. *Cu*, 0,2 Proz. *Mn*, 0,2 Proz. *Co*; *Si*, *S*, *C* zus. 0,1 Proz.

III. Sogenanntes Reinnickel: 0,3 Proz. *Fe*, 0,1 Proz. *Cu*, 0,2 Proz. *Mn*, 0,9 Proz. *Co*; *Si*, *S*, *C* zus. 0,14 Proz.

Die übrigen Proben waren aus Elektrolytnickel und den Zusätzen im Hochfrequenzofen unter Vakuum erschmolzen und zu Stäben ausgehämmert. Sämtliche Proben waren zwecks Homogenisierung bei hohen Temperaturen langdauernd geglüht.

Die Ergebnisse über die Nickelproben I und III sind in Abb. 3 dargestellt. Man erkennt, daß bei Probe I der Wendepunkt der Widerstandstemperaturkurve bei etwa 343°, der magnetisch gemessene Curiepunkt aber 13° höher, und zwar bei 356° liegt; weiter ist zu ersehen, daß ein Unsicherheitsintervall in der magnetischen Kurve (Curiebereich) hier praktisch nicht besteht, daß vielmehr die Anfangspermeabilität innerhalb von weniger als zwei Grad verschwindet. Als Gegenbeispiel zeigt der untere Teil der Abb. 3 die bei *Ni* III gewonnenen Ergebnisse. Der Abfall der magnetischen Kurve zeigt hier deutlich ein Unsicherheitsintervall von

etwa 5°, das auch durch langes Glühen nicht beseitigt werden konnte. Der magnetisch gemessene Curiepunkt ist also eigentlich um diesen Betrag unsicher, da man über die Verteilung der Inhomogenitäten nichts aussagen kann. Weiter zeigt sich auch an dieser Probe, daß die Widerstandskurve etwa 8–13° tiefer ihren Wendepunkt hat, und daß hier wie oben der Curiepunkt nicht an der Spitze des Temperaturkoeffizienten, sondern am Ende des darauffolgenden Steilabfalls liegt.

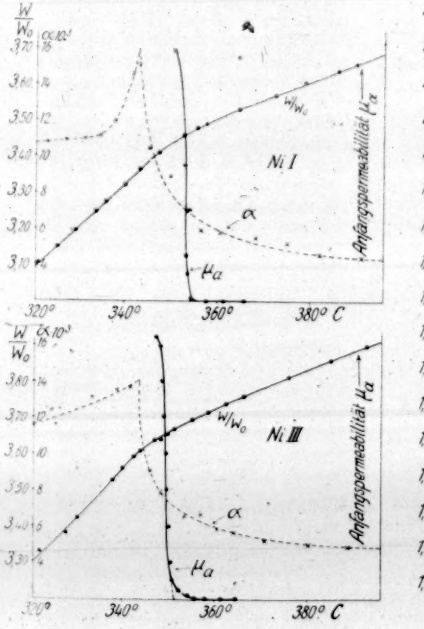


Abb. 3. Temperaturverlauf der Anfangspermeabilität μ_a, des elektrischen Widerstandes W/W_0 und seines Temperaturkoeffizienten α von zwei *Ni*-Proben.

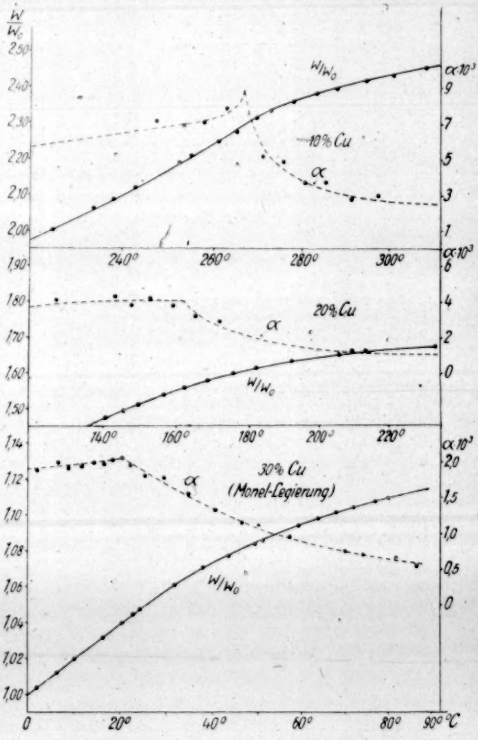


Abb. 4. Elektrischer Widerstand W/W_0 und Temperaturkoeffizient α von *Ni-Cu*-Legierungen.

Die Probe II, die nicht besonders dargestellt ist, zeigt ein ähnliches Verhalten. Der Curiepunkt wurde hier bei rund 361°, das Maximum des Temperaturkoeffizienten bei 345° gefunden. Hervorzuheben ist endlich, daß bei allen Proben die Widerstandstemperaturkurve auch oberhalb des Curiepunktes noch ein bis zwei Zehnergrade gekrümmt ist, ehe sie in den gradlinigen Verlauf übergeht.

Vollkommen analoge Ergebnisse lieferten nun auch die Messungen an den Legierungen, die auszugsweise durch die Abb. 4, 5 und 6, im übrigen durch die Zahlentafel 1 erläutert sind. Die Verhältnisse werden dadurch erschwert, daß die Widerstandskurve wesentlich flacher verläuft, der Wendepunkt also schwieriger festzustellen ist. Übereinstimmend ergibt sich jedoch auch hier, daß der magnetisch gemessene Curiepunkt und der Wendepunkt der Widerstandstemperaturkurve (bzw. die Spitze des Temperaturkoeffizienten) eine deutliche Differenz zeigen, die teils in derselben Größe bleibt wie bei Nickel, teils noch größer wird (bis zu etwa 50°). Schließlich ist aus den Kurven der Anfangspermeabilität (Abb. 5) deutlich zu ersehen, daß selbst durch Messung bei sehr kleinen Feldern das Unsicherheitsintervall immer größer wird. Besonders typisch sind die Verhältnisse bei der Probe mit 30 Proz. *Cu* (Monel-Legierung; vgl. Abb. 5), bei der man je nach der gewählten Wärme-

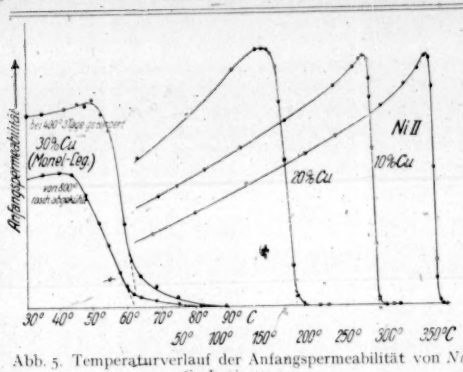


Abb. 5. Temperaturverlauf der Anfangspermeabilität von *Ni-Cu*-Legierungen.

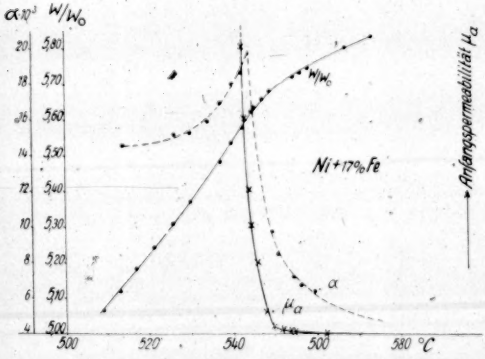


Abb. 6. Anfangspermeabilität μ_a, elektrischer Widerstand W/W_0 und Temperaturkoeffizient α einer *NiFe*-Legierung.

behandlung[1]) den Unsicherheitsbereich der μ_a-Kurve fast beliebig verändern konnte.

Eine scheinbare Ausnahme von diesen Ergebnissen bilden nur die Legierungen des Nickels mit ferromagnetischen Zusätzen, durch die der Curiepunkt erhöht wird, und zwar ist hier aus der Zahlentafel I zu ersehen, daß der magnetisch gemessene Curiepunkt und der elektrisch gemessene Punkt immer mehr zusammenrücken bzw. innerhalb der Meßgenauigkeit zusammenfallen. Dieses Verhalten wird jedoch verständlich aus der in Abb. 6 zur Anschauung gebrachten Widerstands- und Koeffizientenkurve, aus der man erkennt, daß der unmittelbar hinter der Spitze liegende Abfall des Temperaturkoeffizienten, an dessen Ende der Curiepunkt zu liegen pflegt, hier besonders schroff wird, so daß die Punkte zwangsläufig zusammentreffen. Ähnliche Verhältnisse scheinen nach

1) Bekanntlich zeichnen sich die *Ni-Cu*-Legierungen durch ein außerordentlich breites Erstarrungsintervall aus.

Zahlentafel I. Vergleich der magnetisch gemessenen Curiepunkte mit den Wendepunkten der Widerstandstemperaturkurven.

Werkstoff	Zusammensetzung in Proz.	Curiepunkt (magnetisch) in °C	Wendepunkt der Widerstandstemperaturkurve in °C	ΔT in °C
Nickel I	Analyse s. S. 44	356	343	13
Nickel II		361	345	16
Nickel III		352	344	8
Nickel-Kupfer	10 *Cu*	288	267	21
Nickel-Kupfer	20 *Cu*	190	162	28
Nickel-Kupfer	30 *Cu* (Monel-)metall	60—70	20	rund 40
Nickel-Chrom	1 *Cr*	321	305	16
Nickel-Chrom	3 *Cr*	222	204	18
Nickel-Chrom	5 *Cr*	113	91	22
Nickel-Silizium	2 *Si*	250	218	32
Nickel-Wolfram	2 *W*	346	315	31
Nickel-Wolfram	6 *W*	311	266	45
Nickel-Aluminium	7 *Al*	43	2	41
Nickel-Kobalt	5 *Co*	412	412	0
Nickel-Kobalt	10 *Co*	470	472	−2
Nickel-Eisen	12,9 *Fe*	491	486	5
Nickel-Eisen	17 *Fe*	550	544	6

Svensson[1]) auch für extrem reines Nickel zu gelten, bei dem innerhalb weniger Zehntel Grade ein Sprung der Koeffizientenkurve erfolgt. Auch die *Ni-Fe*-Legierungen zeigten einen kleinen Unsicherheitsbereich.

Schlußfolgerung.

Aus den oben aufgeführten Messungen ergeben sich zwingend nachstehende Folgerungen:

Auch bei sehr kleinen Feldstärken, durch die ohne Zweifel selbst in der Nähe des Curiepunktes keine zusätzliche Magnetisierung mehr hervorgerufen werden kann, tritt in der Magnetisierungstemperaturkurve gewöhnlich ein Unsicherheitsbereich in Form eines gekrümmten Endteiles auf, der aber durch mechanische und thermische Homogenisierung der Probe verändert werden kann. Er ist daher nicht erklärbar durch „wahre" Magnetisierung (im Sinne einer Vergrößerung der spontanen Magnetisierung durch das äußere Feld), vielmehr handelt es sich bei dieser Erscheinung ausschließlich um die Wirkung von Konzentrationsschwankungen innerhalb der Kristalle (z. B. durch Kristallseigerungen) derart, daß einzelne Bezirke einen etwas verschiedenen Curiepunkt besitzen.

Damit wird der Schluß nahegelegt, daß im Fall idealer Homogenität die prozentische Abnahme der spontanen Magnetisierung mit zunehmender Temperatur im Curiepunkte unendlich groß wird, d. h. die Curietemperatur einen scharf definierten Punkt und nicht wie im Schrifttum der letzten Jahre mehrfach angenommen, einen Bereich von mehreren Temperaturgraden (Curiebereich) darstellt. Entgegenstehende Beobachtungen, insbesondere bei höheren Feldstärken, dürften durch die oben genannte Fehlerquelle bedingt sein.

Schließlich ist einwandfrei nachgewiesen, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle der aus der Spitze des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes bestimmte Curiepunkt mit dem wahren, magnetisch gemessenen Curiepunkt nicht identisch ist, sondern je nach der Substanz mehrere Grade tiefer liegt. Auch diese Differenzen dürften mit den Inhomogenitäten zusammenhängen. Im Gegensatz zu dem üblichen Gang der Widerstandstemperaturkurve (vgl. Abb. 1) dürfte sich also der ideale Verlauf dieser Kurve sowie der des Koeffizienten gemäß der beistehenden Abb. 7 darstellen, die korrespondiert mit der obigen Abb. 2a. In der Widerstandstemperaturkurve ist hier, wie es ja kürzlich schon von Svensson[1]) an extrem reinem Nickel nachgewiesen, an der Stelle des Curiepunktes ein scharfer Knick vorhanden, der einen außerordentlich steilen Abfall des Koeffizienten bedingt; Knick der Widerstandstemperaturkurve, Sprung des Koeffizienten und

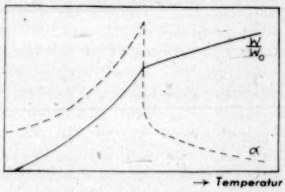


Abb. 7. Idealer Verlauf der Widerstands-Temperaturkurve.

Curiepunkt fallen also hier zusammen, dagegen fällt der Wendepunkt in der Widerstandstemperaturkurve vollkommen weg. Erst die Inhomogenitäten des Materials verwischen den Knick und ziehen die Kurve auseinander, so daß ein Wendepunkt eintritt, dem jedoch keinerlei physikalische Bedeutung zukommt. Man sollte daher darauf verzichten, den Curiepunkt aus dem Wendepunkt der Widerstandstemperaturkurve zu definieren, und die aus seiner Benutzung gezogenen theoretischen Schlüsse bedürfen einer Berichtigung.

Zusammenfassung.

Durch eingehende Versuche (Aufnahme der Magnetisierungs-Temperaturkurven bei sehr kleinen Feldstärken und Vergleich mit den Widerstands-Temperaturkurven) wird nahegelegt, daß

1. die im Schrifttum der letzten Jahre häufig benutzte Ableitung des magnetischen Curiepunktes aus dem Maximum des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes unhaltbar ist,
2. die Curietemperatur im Idealfall absoluter Homogenität einen scharf definierten Punkt und nicht, wie neuerdings mehrfach angegeben, einen „Curiebereich" darstellt,
3. daß entgegenstehende Beobachtungen durch Schwankungen der Konzentration innerhalb kleinster Bezirke der Probe (z. B. Kristallseigerungen) hervorgebracht sind.

Berlin-Charlottenburg, im November 1936.

(Eingegangen 20. November 1936.)

1) Svensson, Ann. d. Phys. (5) **22**, 97, 1935.

Streuung von Röntgenstrahlen an neonähnlichen Molekülen und an C_6H_6.

Von Gustav Thomer[1]).

A. Einleitung.

Die Debyesche Methode der Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen hat in zweierlei Hinsicht zu interessanten Ergebnissen geführt. Auf der einen Seite (1–6) konnte mit ihrer Hilfe die Struktur einzelner Moleküle direkt interferometrisch ausgemessen werden, was zu einer Bestätigung und Vervollständigung der von den Chemikern geahnten Molekülmodelle führte. Auf der anderen Seite kann man – zum Teil durch Streuung an einatomigen Gasen, zum Teil durch Isolierung des Atomformfaktors aus am Molekül gestreuten Intensitäten – die Ladungsverteilung im einzelnen Atom untersuchen. In den hierauf abzielenden Arbeiten (3, 7, 8) wurden die diffusen, kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen, wie sie sich aus den quantenmechanischen Rechnungen (9–13) ergeben, völlig bestätigt. In allen Fällen setzt sich nach den grundlegenden Rechnungen von Debye (14, 15) die gesamte (kohärente) Streuintensität zusammen aus den Amplituden der von den einzelnen streuenden Zentren herrührenden Kugelwellen, und die Winkelverteilung ergibt sich einfach aus der Interferenz aller dieser Sekundärstreuwellen. Zur theoretischen Vorausberechnung der Streukurve hat man dabei prinzipiell jedes streuende Zentrum mit jedem anderen zur Interferenz zu bringen und über alle Lagen im Raum zu mitteln. Für ein Molekülmodell mit bestimmten festen Abständen ergibt dies die bekannte grundlegende Formel:

$$I_{koh} = I_0 \cdot \frac{1}{R^2}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} \sum_{i,j} f_i f_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \quad \text{mit} \quad x_{ij} = 4\pi l_{ij} \cdot \frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}. \tag{1}$$

Die $\frac{\sin x}{x}$-Größe trägt dabei der Wechselwirkung der Atome im Molekülverband, die f-Faktoren dagegen der Ausdehnung der einzelnen beteiligten Atome Rechnung. Diese f-Werte oder Atomformfaktoren ergeben sich ihrerseits als Interferenz der Ladungselemente des einzelnen Atoms zu

$$f = Z \cdot \int_0^\infty 4\pi r^2 u(r) \frac{\sin x_r}{x_r} dr. \tag{2}$$

$$x_r = 4\pi r \frac{\sin\vartheta/2}{\lambda},$$

$u(r)$ = Ladungsdichte im Abstand r vom Kern.

Ihr Quadrat gibt für einatomige Gase direkt die Winkelverteilung der Streuintensität. Man sieht, daß es in allen Fällen nur ankommt auf die Art der Verteilung der gesamten Elektronenladung. Die Formeln (1) und (2) stehen im allgemeinen in gutem Einklang mit der Erfahrung. Bei ihrer Herleitung ist die Voraussetzung gemacht, daß die Ladungsverteilung im Atom nur eine Funktion des Abstandes vom Kern ist, d. h. es wird eine zentrisch-symmetrische Ladungsverteilung um den Kern zugrunde gelegt; für die Moleküle hat sich im allgemeinen der Ansatz punktförmiger Atome (als deren Streufunktion die der freien, also zentrisch-symmetrischen, Atome benutzt wird) mit festem Abstand im Molekülgerüst gut bewährt.

Versucht man über dieses vereinfachende Modell hinaus aus der Streuung etwas Näheres über die Ladungsverteilung in einfachen Molekülen, den Einfluß der chemischen Bindung usw. zu erfahren, so erscheint es zunächst aussichtslos, aus der Gasstreukurve etwas über derartige Verteilungen aussagen zu wollen. In der Tat ist es natürlich auch unmöglich, bei der Streuung an Gasen ein ähnliches Verfahren durchzuführen, wie es etwa von der Braggschen Schule seit einiger Zeit mit Erfolg auf Kristalle angewandt wird, wo durch Fourieranalyse die Dichteverteilung der Ladung in verschiedenen Querschnitten durch den Kristall aus der Streuintensität rückwärts berechnet wird. Immerhin lassen sich aber auch aus der Streuung an Gasen für gewisse Reihen von Molekülen von der experimentellen Seite her interessante Schlüsse ziehen. Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Reihe Ne, HF, H_2O, NH_3, CH_4 und über Streuversuche an dieser Reihe soll im folgenden berichtet werden. (Auf die Messung an HF wurde dabei aus technischen Gründen verzichtet.)

Bei all diesen Molekülen hat man es mit der Gesamtelektronenzahl 10 zu tun, die Elektronen werden aber wegen der verschiedenen Anordnung der positiven Ladungen eine verschiedene Verteilung zeigen, und es ist nun die Frage, in welcher Weise sich diese Verschiedenheit der Ladungsverteilung im Streubilde äußert, und wie man etwaige Unterschiede durch theoretische Ansätze darstellen kann. Gleichzeitig kann man hoffen, aus den erhaltenen Ergebnissen gewissen

1) Leipziger Dissertation.

Aufschluß über den Streubeitrag der für die Untersuchung organischer Moleküle wichtigen *CH*-, CH_2-, CH_3-, *NH*-, NH_2-, *OH*-Gruppen zu erhalten.

B. Experimentelles.

Es war von vornherein anzunehmen, daß die Feinheiten der Elektronenverteilung sich nur in relativ geringen Unterschieden im Streubild zeigen würden. Es mußte daher versucht werden, alle Fehlerquellen, die durch Absorption, schlechte Monochromasie der Strahlung, Unreinheit des Gases verursacht werden, nach Möglichkeit auszuschließen. Außerdem war es wünschenswert, die Streukurve bis zu möglichst kleinen Winkeln herunter verfolgen zu können, da der Einfluß der uns interessierenden äußersten Elektronen hier relativ am größten ist.

1. Monochromasie.

Was zunächst die Monochromasie der Strahlung anbetrifft, so erscheint eine einfache Filterung der Primärstrahlung (im Falle von CuK_α-Strahlung 10-μ-*Ni*-Filter), wie sie bisher meistens verwendet wurde, unzureichend, da hierbei zwar die K_β-Linie fast völlig absorbiert wird, aber ein relativ großer Prozentsatz an Bremsstrahlung auch bei der günstigsten Spannung und Filterdicke unvermeidlich ist. Eine Monochromatisierung nach dem Zweifilterdifferenzverfahren wurde in Erwägung gezogen, scheiterte aber an der Herstellung von *Co*-Filtern genügender Homogenität; da man in diesem Fall auf der Sekundärseite filtern müßte, gehen die Dickenschwankungen des Filters in voller Größe ein; man müßte also, um diese Fehler auszugleichen, eine große Zahl von Aufnahmen mit verschiedenen Folienstücken machen, wodurch dann wieder der durch die gute Intensität erreichte Zeitgewinn verloren ginge. Es wurde daher schließlich die sauberste Methode der Aussonderung der K_α-Linie durch Kristallreflexion verwendet. Die Intensität wird dadurch zwar gegenüber der direkten Strahlung bei günstigster Ausbeute auf etwa ein Fünfzehntel herabgesetzt, so daß man bei den leichtatomigen Gasen, um die es sich hier handelt, zu Belichtungszeiten bis zu 250 Stunden kommt. Dafür aber hat man die Gewähr einer einwandfreien Monochromasie (wenn man mit der Spannung niedrig genug bleibt, um das Auftreten der zweiten Ordnung zu vermeiden) und kommt mit einer kleinen Zahl von Aufnahmen aus. In unseren Fällen wurden für die ersten orientierenden Messungen 8–10 Aufnahmen pro Substanz mit gefilterter Strahlung und schließlich 3–4 Aufnahmen von jedem Gas (außer *Ne*) mit streng monochromatischer Strahlung gemacht.

2. Streukammer.

Für die Untersuchung des *Ne*, NH_3, CH_4 wurde eine Messingzelle mit rundem Cellophansekundärfenster konstruiert, ähnlich der von Richter (3) beschriebenen. Durch Vergrößerung des Abstandes Schneide—Blende wurde erreicht, daß bei gleichem Filmradius wie bei Richter bis herunter zu einem Winkel von 7° beobachtet werden konnte. Der größte Streuwinkel betrug 145°; damit ist ein Bereich erfaßt, der bei Verwendung von *Cu*-Strahlung das uns interessierende Kurvenstück enthält. Die für den Strahlengang maßgebenden Abmessungen waren dieselben, wie bei der weiter unten beschriebenen Wasserstreukammer. Für die Untersuchung des Neons mußte, da nur geringe Mengen dieses Gases zur Verfügung standen, die Streuzelle vakuumdicht gemacht werden, was sich durch Verwendung von 20 μ starkem Cellophan und Schellackierung erreichen ließ.

Für die Streuung an Wasserdampf wurde zunächst versuchsweise die von James (16) beschriebene Quarzzelle mit ebenem Glimmerfenster benutzt. Da aber alle ausprobierten Kittmassen (Bleiglätte-Glyzerin, Cohesan, Säurekitt „Höchst") die tagelange Einwirkung des Wasserdampfes nicht aushielten, und außerdem die Absorptionskorrektion bei ebenem Fenster eine neue Unsicherheit in die Messung hereinbringt, wurde schließlich auch hier nach einer Neukonstruktion gesucht. Besondere Schwierigkeit bildet die Abdichtung des Gasraumes gegen den Film, da bei den langen Belichtungszeiten die geringsten Mengen entweichenden Dampfes den Film unbrauchbar machen. Andererseits soll sich das Sekundärfenster leicht auswechseln lassen und schließlich ist eine Erfassung der kleinen Streuwinkel wünschenswert. Diese Forderungen werden durch die in Fig. 1 erläuterte Messingzelle mit Aluminiumsekundärfenster erfüllt. Die Abmessungen sind direkt aus der Figur abzulesen. Die Dichtung wird hier ohne jegliche Kittmittel auf die Weise erreicht, daß die 15-μ-Aluminiumfolie (*Al*) zwischen den zylindrischen Zellenkörper (*Z*) und einen genau passend dazu eingeschliffenen Deckrahmen (*R*) eingepreßt wird. Der Rahmen selbst ist außen nach den Seiten zu konisch geschliffen und wird durch ebenfalls konisch geschliffene aufschraubbare Hohlringe (*H*) fest aufgepreßt. Das Primärfenster (10 μ *Al*) vor der Blende wird durch Bleidichtung (*B*) mit Überwurfmutter (*M*) abgedichtet. Der Schieber (*S*) zum Abdecken des Primärstrahles wurde, um das Aluminiumfenster in einem Stück durchlegen zu können (und dadurch zu kleinen Winkeln zu gelangen) im Innern angebracht und etwas in die Mittelplatte eingelassen. Er wird seitlich von außen mit Hilfe

einer feingängigen Spindel bedient (in der Figur weggelassen). Die geringe Undichtigkeit, die hierdurch entsteht, liegt so, daß der etwa entweichende Wasserdampf den Film nicht treffen

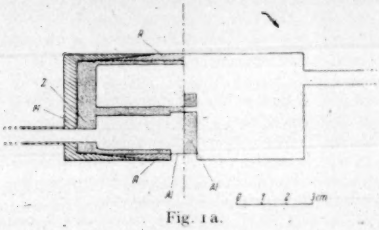


Fig. 1a.

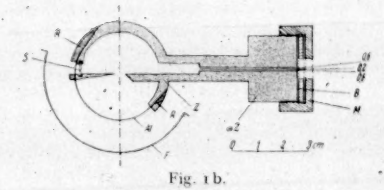


Fig. 1b.

kann. Die ganze Zelle wurde von außen durch aufschiebbare Kupferzylinder, die die Heizwicklung trugen, elektrisch geheizt und während der Aufnahmen ständig auf etwa 120° C gehalten. Der Film (F) befand sich in einer wassergekühlten Kassette im Abstande 30 mm von der Mitte des Sekundärfensters. Diese Zelle bewährte sich nun sehr gut und hielt auch die langen Monochromatoraufnahmen ohne weiteres aus.

3. Strahlenquelle.

Als Strahlenquelle wurde für die ersten orientierenden Aufnahmen eine Ionenröhre nach Hadding sowie eine offene Glühkathodenröhre nach Ott verwendet. Die Aufnahmen mit monochromatischer Strahlung wurden schließlich wegen der Schwierigkeit, die offenen Röhren über so lange Zeiten in Betrieb zu halten, zum größten Teil mit einer Müllerschen Chromstahl-Feinstrukturuntersuchungsröhre durchgeführt. Als Antikathodenmaterial wurde durchweg Cu verwendet, da bei der Wellenlänge der CuK_α-Linie (1,54 Å) der interessierende Teil der Streukurve im beobachtbaren Winkelbereich liegt. Bei den langen Monochromatoraufnahmen war die Röhre durch eine besondere Relaisvorrichtung, bestehend aus Wasserstrahlpumpe, Quecksilberkontakt und Cutaxrelais, gesichert, die beim Nachlassen oder Ausbleiben des Kühlwassers automatisch die Hochspannung ausschaltete.

Die Hochspannung wurde von zwei Transformatoren in Dessauerschaltung mit Glühventilen, Kapazität und Drossel zur Glättung geliefert. Durch die große Kapazität von 0,1 μF konnte die Welligkeit unter 1 Proz. herabgedrückt und somit eine günstige Ausbeute erreicht werden. Die Daten für Strom und Spannung betrugen: Für Filteraufnahmen: 15—20 kV, 20 mA, für monochromatische Aufnahmen: 30 kV, 20 mA. Durch Absorptionsmessung wurde festgestellt, daß bei dieser Spannung der Anteil der zweiten Ordnung so gering war, daß er sich noch nicht störend bemerkbar machen konnte.

4. Substanzen.

Für die Untersuchung des Ne standen uns Glaskolben zur Verfügung, die das Gas in reinster Form enthielten[1]). Die Zelle wurde zuerst mehrere Male mit H_2 durchgespült, dann bis auf einen Druck von einigen Millimetern evakuiert und schließlich das Neon hereingelassen. Da die uns zur Verfügung stehenden Kolben das Neon nicht unter Überdruck enthielten, wurde dann durch Heben einer seitlich angeschlossenen dicken Quecksilbersäule ein geringer Überdruck erzeugt; dadurch war gleichzeitig die Gewähr gegeben, daß bei einer etwaigen geringen Undichtigkeit der Zelle keine Luft ins Innere strömen konnte. Der Ammoniak wurde einer Bombe, die ihn in verflüssigter Form enthielt, entnommen und nach vorheriger Trocknung in langsamem Strom durch die Zelle hindurchgeleitet. Reinstes Methan (Verunreinigungen unter 0,3 Proz., und zwar nur leichte Gase, wie H_2, C_2H_4 usw.) war uns ebenfalls von der Firma Linde überlassen worden, so daß sich auch hier eine weitere Reinigung erübrigte. Im Falle des H_2O wurde destilliertes Wasser in einem Erlenmeyerkolben verdampft, und der Dampf durch die auf 120° geheizte Zelle geleitet. Die Nachfüllung des Wassers erfolgte zuerst mittels Tropftrichters; da dieses Verfahren aber kein genügend konstantes Sieden ermöglichte und für die langen Belichtungszeiten der Monochromatoraufnahmen zuviel Wartung verlangte, wurde das Siedegefäß schließlich durch einen tiefliegenden, seitlich angeblasenen Ansatz in kommunizierende Verbindung mit einem großen Vorratsgefäß gebracht, so daß sich im Siedekolben (abgesehen von der Abnahme im Vorratsgefäß) stets dieselbe Flüssigkeitshöhe einstellte. Auf diese Weise war es möglich, die Apparatur 10 Stunden und länger ohne Aufsicht laufen zu lassen; die 250stündigen Aufnahmen wurden fast ohne Unterbrechung (bis auf 1 bis 2stündige Pausen am Tag zur Abkühlung der Transformatoren) durchgeführt.

5. Auswertung; inkohärenter Anteil.

Die Auswertung der Aufnahmen geschah nach den bei Bewilogua (1) ausführlich beschriebenen Methoden (Photometrierung mit

1) Wir sind der Firma Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, für die Überlassung reinsten Neons und Methans zu allergrößtem Dank verpflichtet.

Zeißschem Registrierphotometer, Intensitätsumwertung mit Hilfe von Schwärzungsstufen). Eine Korrektion auf Absorption im Sekundärfenster war wegen des runden Fensters unnötig. Ebenso ergibt eine Abschätzung, daß die Unterschiede durch Absorption im Gas bei diesen leichten Gasen weit unterhalb der Genauigkeitsgrenze liegen. Zum Vergleich mit der Theorie ist noch der Korrektionsfaktor wegen der Polarisation beim Streuprozeß anzubringen, der bei gefilterter Strahlung den Wert hat $\frac{2}{1+\cos^2\vartheta}$, für die durch Reflexion ausgesonderte Linie (wegen der schon bei der Reflexion auftretenden Polarisation) den Wert

$$\frac{1+\cos^2 2\varphi}{1+\cos^2 2\varphi\cdot\cos^2\vartheta}.$$

φ = Kristallreflexionswinkel,
ϑ = Streuwinkel.

Da außerdem bei Gasen die kohärent und inkohärent gestreute Strahlung keine automatische Trennung erfahren (wie dies bei der Streuung an Kristallen der Fall ist), hat man bei der Auswertung der Aufnahmen den inkohärenten Anteil zu berücksichtigen. Da die Einflüsse, auf die es uns hier ankommt, bei kleinen Winkeln liegen, bei denen die inkohärente Streuung nur einen geringen Bruchteil der Gesamtstrahlung ausmacht, und außerdem der Winkelverlauf der inkohärent gestreuten Strahlung bei den hier betrachteten Molekülen nicht wesentlich verschieden sein wird, haben wir für den qualitativen Überblick die experimentellen Gesamtkurven wiedergegeben (d. h. kohärent plus inkohärent). Für den quantitativen Vergleich mit theoretischen Ansätzen korrigieren wir von der theoretischen Seite her, d. h. die theoretischen Streukurven geben schon die Summe von kohärenter und inkohärenter Strahlung, wie sie das Experiment liefern sollte. Auf die hierdurch hereinkommende Unsicherheit kommen wir unten zurück.

C. Ergebnisse.

1. Qualitative Übersicht.

Das qualitative Ergebnis [über welches schon auf der Leipziger Gautagung(17) berichtet werden konnte] kommt in Fig. 2 zum Ausdruck, wo die Mittelwerte der experimentellen Streukurven aller vier Gase wiedergegeben sind. Die Kurven sind bei großen Winkeln gleichgesetzt; bei diesen Winkeln $\left(\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda} > 0{,}5\right)$ überwiegt die inkohärente Strahlung, und diese wird, da sie in allen Fällen dem Grenzwert $Z = 10$ zustreben muß, keine wesentlichen Unterschiede zeigen. Der dort noch vorhandene kohärente Anteil rührt fast ausschließlich von den inneren Elektronen her, die durch die H-Atome nicht beeinflußt werden. Bei dieser Gleichsetzung und dem erwähnten Maßstab sollten die Streukurven alle für den (nicht beobachtbaren) Winkel 0° dem Grenzwert $Z^2 = 100$ zustreben, und zwar mit

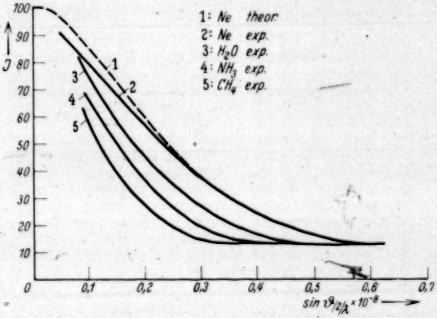


Fig. 2.

horizontaler Tangente einmündend. Leider ist es experimentell nicht möglich, bis zu beliebig kleinen Winkeln zu gelangen. Zum Vergleich ist in Fig. 2 die theoretische Streukurve von Ne [nach Hartree, James-Brindley (10)] aufgetragen, wobei der inkohärente Anteil nach der Heisenbergschen Rechnung (18) und den Tabellen von Bewilogua (19) berechnet wurde. Wie man sieht, zeigt die experimentelle Kurve gute Übereinstimmung mit der Theorie. Der etwas flachere Abfall bei kleinen Winkeln rührt erfahrungsgemäß von der ungenügenden Monochromasie der gefilterten Strahlung her, so daß bei streng monochromatischer Strahlung sicher völlige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt würde. Da jedoch das Ne hier nur als Vergleichssubstanz für den qualitativen Überblick diente und außerdem monochromatische Messungen von Wollan (20) vorliegen, die die Hartreesche Ladungsverteilung völlig bestätigen, wurde beim Ne auf Monochromatoraufnahmen verzichtet. Die übrigen Gase liefern Streukurven, die, wie man sieht, sehr deutlich die systematische Abweichung von der Edelgaskonfiguration erkennen lassen. Qualitativ kann man bereits sagen: Die Reihe $Ne \ldots CH_4$ zeigt mit zunehmender Anzahl der H-Atome eine Auflockerung der dichtesten Ne-Konfiguration (denn flacherer Abfall bedeutet stärkere Konzentration der Elektronen um den Zentralkern).

2. Fehlergrenze.

Im folgenden wollen wir nun die einzelnen Streukurven genauer betrachten und verwenden hierzu nur die mit streng monochromatischer Strahlung gewonnenen Aufnahmen.

Da es bei einem Vergleich mit der Theorie hier zum Teil auf relativ kleine Unterschiede ankommt, sei zunächst kurz etwas über die Meßgenauigkeit gesagt. Die Fehlergrenze wird im wesentlichen bestimmt durch die photographische Intensitätsregistrierung; die bei der Photometrierung hereinkommenden Schwankungen lassen sich durch mehrmaliges Photometrieren derselben Aufnahme unter Benutzung verschiedener Schwärzungskeile herausmitteln. Die durch die Ungleichheit der photographischen Schicht bedingten Fehler zeigen sich beim Vergleich verschiedener Aufnahmen desselben Gases. Bei den langen Belichtungszeiten der Monochromatoraufnahmen ist nun naturgemäß die Anzahl der Aufnahmen desselben Gases gering (bei uns drei bis vier), bei sorgfältiger Auswertung kann man jedoch schon hieraus einen zuverlässigen Mittelwert erhalten. Die größten unter den einzelnen Aufnahmen desselben Gases auftretenden Unterschiede betrugen bei uns 5 Proz., so daß für die wiedergegebenen Mittelwerte eine Fehlerangabe von ± 5 Proz. gerechtfertigt erscheint.

3. Vergleich mit der Theorie.

a) Ohne H-Atome.

Um uns nun über den Einfluß der H-Atome klar zu werden, vergleichen wir zunächst einmal die experimentellen Streukurven mit den theoretisch, für das betreffende Zentralatom allein, d. h. unter völliger Vernachlässigung der H-Atome, erhaltenen. Zur Berechnung benutzen wir dabei die auf Grund der Hartreeschen wellenmechanischen Rechnungen nach der Methode des self consistent field erhaltenen Atomfaktoren, wie sie in den Tabellen von James-Brindley (10) zusammengestellt sind. [In diesem Fall haben wir, um einen Vergleich mit den reinen Atomfaktoren durchzuführen, den inkohärenten Anteil von den experimentellen Kurven abgezogen, was nach dem weiter unten (S. 54) Gesagten gerechtfertigt erscheint.) Fig. 3 zeigt am Beispiel des H_2O, daß von großen zu kleinen Winkeln fortschreitend die theoretische Kurve überall unter der experimentellen

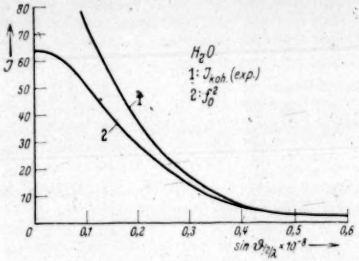


Fig. 3.

bleibt. Man hätte also zu der Kurve des Zentralatoms eine mit dem Winkel steil abfallende Kurve zu addieren, um die Gesamtstreukurve

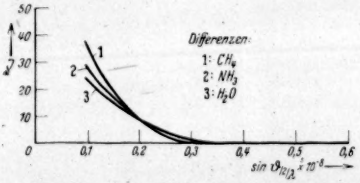


Fig. 4.

zu erhalten. Das gilt für alle 3 Fälle (und zwar ist der Abfall um so steiler, je mehr H-Atome). Die zu addierenden Kurven sind in Fig. 4 gesondert aufgetragen.

b) Interferenzmäßig.

Qualitativ läßt sich dieser Einfluß deuten durch die Interferenztheorie [Gleichung (1)]. Nach der Debyeschen Theorie ergeben sich die Formeln:

Für H_2O:

$$I = I_0 \cdot C\left(f_0^2 + 2f_H^2\left(1 + \frac{\sin x_{HH}}{x_{HH}}\right) + 4f_0 f_H \frac{\sin x_{0H}}{x_{0H}} + I_{\text{inkoh}}\right).$$

Für NH_3:

$$I = I_0 \cdot C\left(f_N^2 + 3f_H^2\left(1 + 2\frac{\sin x_{HH}}{x_{HH}}\right) + 6f_N f_H \frac{\sin x_{NH}}{x_{NH}} + I_{\text{inkoh}}\right).$$

Und für CH_4:

$$I = I_0 \cdot C\left(f_C^2 + 4f_H^2\left(1 + 3\frac{\sin x_{HH}}{x_{HH}}\right) + 8f_C f_H \frac{\sin x_{CH}}{x_{CH}} + I_{\text{inkoh}}\right).$$

Dabei sind die Atomformfaktoren der freien Atome einzusetzen, d. h. für Wasserstoff der sich aus der Schrödingerverteilung ergebende, für die O, N, C die aus der Hartree-Verteilung berechneten. Schon Gajewski (21) konnte für H_2O und NH_3 zeigen, daß man durch eine derartige Berücksichtigung der H-Atome die Experimente besser darstellen kann als durch die

Formfaktoren der Zentralatome allein. Die zu der Kurve des Zentralatoms hinzukommenden Anteile werden dabei aufgefaßt als die Beiträge der *O—H*-, *N—H*-, *C—H*-Interferenzen sowie der Interferenzen der *H*-Atome untereinander. Für einen quantitativen Vergleich reichen jedoch die Gajewskischen mit gefilterter Strahlung gewonnenen Aufnahme nicht aus. In Fig. 5 ist als

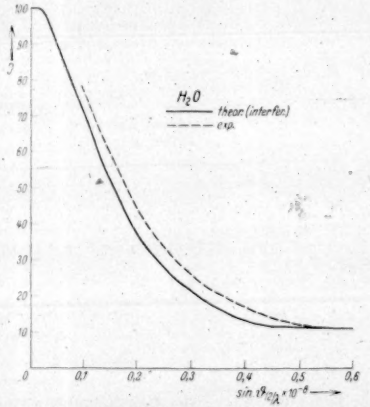


Fig. 5.

Beispiel wieder die Streukurve von H_2O, wie sie sich als Mittelwert aus unseren Monochromatoraufnahmen ergibt, mit der Interferenztheorie verglichen. Die inkohärente Strahlung ist dabei nach Heisenberg-Bewilogua berechnet und der (inkohärente) Beitrag der *H*-Atome aus dem Schrödinger-Modell mit Hilfe der von Wentzel (25) bewiesenen Beziehung

$$(I_{\text{inkoh}})_H = 1 - f_H^2 .$$

Für die andern Moleküle liegt es entsprechend. Wie Fig. 5 zeigt, gibt die Interferenztheorie den Einfluß der *H*-Atome qualitativ wieder. Die Abweichungen vom Experiment fallen nur wenig außerhalb der Fehlergrenze, liegen aber bei allen Molekülen in derselben Richtung: von kleinen zu großen Winkeln fortschreitend gibt die Theorie einen zu steilen Abfall gegenüber der beobachteten Kurve. Das bedeutet offenbar, daß die *O—H*-, *N—H*, *C—H*-Interferenzen in Wirklichkeit weniger stark ausgeprägt sind, die Moleküle sind „neonähnlicher". Dieser Befund, daß die *H*-Elektronen etwas in die Hülle der übrigen Elektronen hineintreten, steht durchaus im Einklang mit anderen physikalischen Daten [vgl. etwa H. A. Stuart (22), Grimm und Wolff (23)].

c) Neonähnlich.

Es liegt daher nahe, zu versuchen, die Ladungsverteilung in den Molekülen als zentrischsymmetrisch anzusehen, wie dies schon von Bewilogua (24) vorgeschlagen wurde. Quantitativ läßt sich das mit Hilfe des von James-Brindley (10) im Anschluß an die Hartreeschen Rechnungen ausgearbeiteten Interpolationsverfahren leicht durchführen. Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist kurz folgender: Für ein wasserstoffähnliches Atom ist $Z \cdot r_{\max}$ konstant, wenn $r_{\max}$ den Radius der größten Elektronendichte bezeichnet. Wäre die gesamte Ladungsdichte auf der Kugelschale mit dem Radius $r_{\max}$ konzentriert, so ginge die Formel (2) einfach über in

$$f = \frac{\sin\alpha}{\alpha} ,$$

wobei

$$\alpha = 4\pi r_{\max} \cdot \frac{\sin\vartheta/2}{\lambda} ,$$

so daß die *f*-Kurven verschiedener Atome als Funktion von $\frac{1}{z} \cdot \frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}$ aufgetragen, genau zusammenfallen würden. Obwohl nun die Ladungsverteilung in Wirklichkeit diffus ist, bleibt nach James-Brindley diese Ähnlichkeit der *f*-Kurven mit guter Näherung bestehen. Für nicht wasserstoffähnliche Atome gilt nun wegen der Wechselwirkung der Elektronen untereinander die Beziehung $Z \cdot r_{\max} = \text{const}$ nicht mehr, man kann aber diese Wechselwirkung durch eine Abschirmungskonstante *s* berücksichtigen, wenn man annimmt, daß für die einzelnen Schalen verschiedener Atome $(Z - s) \cdot r_{\max} = \text{const}$ gilt. Tatsächlich finden James-Brindley, daß die f_n-Kurven der Elektronen derselben Schale für verschiedene Atome nähezu zusammenfallen, wenn man als Abszisse $\frac{1}{Z-s} \cdot \frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}$ wählt.

Der auf diese Weise definierte Parameter *s*, die Abschirmungskonstante, ist dabei charakteristisch für das Feld und wird für die einzelnen Atome und Schalen so bestimmt, daß die beste Darstellung der aus den exakten — nur an einzelnen Atomen durchgeführten — Hartreeschen Rechnungen folgenden f_n-Kurven erreicht wird. Dabei finden James-Brindley weiterhin, daß die so definierte Abschirmungskonstante für die *K*-Elektronen für alle Atome fast konstant ist und für die anderen Schalen einen gewissen Gang mit der Ordnungszahl zeigt, und somit die Möglichkeit bietet zu einer Interpolation zwischen den von Hartree exakt gerechneten Atomen und Ionen. Wollen wir also unsere Moleküle als neonähnlich betrachten und

die Ladungsverteilung durch ein Zentralfeld beschreiben, so wählen wir als charakteristische Größe ebenfalls $Z - s$. Dabei lassen wir für die 1^s-Elektronen und 2^s-Elektronen die Abschirmungskonstante unverändert. Zu den 2^1-Elektronen des Zentralatoms kommen nun die Elektronen der Wasserstoffatome hinzu, so daß bei allen 3 Molekülen mit 6 2^1-Elektronen gerechnet wird. Die Amplitude der kohärenten Streustrahlung stellt sich also nach dieser Rechnung dar als

$$f = 2f_{1^s} + 2f_{2^s} + 6f_{2^1},$$

wobei die f_n mit den betreffenden Abschirmungskonstanten aus den von James-Brindley angegebenen Einzeltabellen zu entnehmen sind. Dabei werden die s-Werte für die durch die Bindung sicher nicht wesentlich beeinflußten 1^s- und 2^s-Elektronen gegenüber dem neutralen Atom unverändert gelassen; bei den 2^1-Elektronen wird der Einfluß der chemischen Bindung nun in der Weise berücksichtigt, daß mit einer veränderten Abschirmungskonstante gerechnet wird. Dabei wird, wie schon oben erwähnt, sowohl für die hinzukommenden H-Elektronen als auch für die entsprechenden Bindungselektronen des Zentralatoms der neue s-Wert genommen. Qualitativ kann man erwarten, daß wegen des auflockernden Einflusses der H-Kerne eine Vergrößerung von s notwendig sein wird. Quantitatives über die Änderung von s läßt sich jedoch von vornherein nicht sagen. Es bleibt daher nur die Möglichkeit, die Streukurven für verschiedene s-Werte auszurechnen und hinterher zu sehen, mit welchem Wert sich die beste Darstellung der Experimente erreichen läßt. Schließlich wollen wir dann nachsehen, ob aus dem Vergleich mit dem Experiment sich eine Regel für die Änderung von s mit den Protonenfeldern ergibt.

Für unser neues Modell erscheint es nun auch nicht mehr sinnvoll, den Beitrag der inkohärent gestreuten Strahlung in der bei der Interferenztheorie beschriebenen Weise auszudrücken. Wir können aber den inkohärenten Anteil ebenfalls aus den Beiträgen der einzelnen Schalen, entsprechend unserem Modell, zusammensetzen. Dabei benutzen wir die erwähnte, von Wentzel (25) und Waller (26) bewiesene Beziehung, die sich für ein einzelnes Elektron schreiben läßt als

$$(I_{\text{inkoh}})_n = (1 - f_n^2).$$

Für ein Atom mit mehreren Elektronen gilt angenähert

$$I_{\text{inkoh}} = \sum (1 - f_n^2).$$

Dabei sind die Wechselwirkungsglieder vernachlässigt, die aber (nach unveröffentlichten Rechnungen von L. Bewilogua) numerisch wenig ausmachen (bei leichten Atomen höchstens 2 Proz.). Fig. 6 zeigt die inkohärente Strahlung

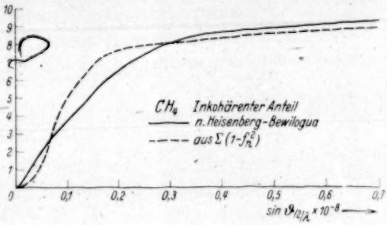


Fig. 6.

für CH_4 gerechnet 1. nach Heisenberg-Bewilogua, 2. aus dem beschriebenen Modell als $\Sigma(1 - f_n^2)$. Wie man sieht, sind die Unterschiede bei großen Winkeln $\left(\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda} > 0{,}35\right)$ gering, sie betragen hier maximal 3 Proz. Bei kleinen Winkeln, wo die Unterschiede wesentlich größer werden (etwa 25 Proz. bei $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda} = 0{,}15$) ist dafür der Anteil der inkohärenten Strahlung an der Gesamtintensität so klein, daß sich für die Gesamtstreukurven Differenzen von nur etwa 2,5 Proz. ergeben würden. Noch geringer sind die Unterschiede der für die inkohärenten Anteile nach dem zentral-symmetrischen Modell für die verschiedenen Moleküle H_2O, NH_3, CH_4 gerechneten Streukurven untereinander. Man kann also sagen, daß sich die Feinheiten des Modells im inkohärenten Anteil der Streustrahlung nur sehr wenig ausprägen; außerdem sieht man, daß die Heisenberg-Bewilogua schen Tabellen, die mit einer einzigen Form der Kurve für alle Atome auskommen bis herunter zur Atomnummer 6 eine befriedigende Näherung darstellen.

In allen Fällen ist bei der inkohärenten Strahlung die relativistische Korrektur nach Dirac (27) und Klein-Nishina (28) anzubringen, die in unserem Fall beim größten Winkel z. B. 8 Proz. ausmacht. Sie ist in unseren Figuren stets berücksichtigt.

Fig. 7—9 zeigen nun die auf diese Weise gerechneten Gesamtkurven für verschiedene s-Werte im Vergleich mit dem Experiment.

H_2O: $s = 4{,}1$ ist der nach den James-Brindleyschen Tabellen für die 2^1-Elektronen des neutralen O-Atoms maßgebende Wert. Man sieht deutlich, daß das Experiment im Sinne einer Vergrößerung von s spricht, und zwar

erhält man mit $s = 4{,}7$ die beste Übereinstimmung.

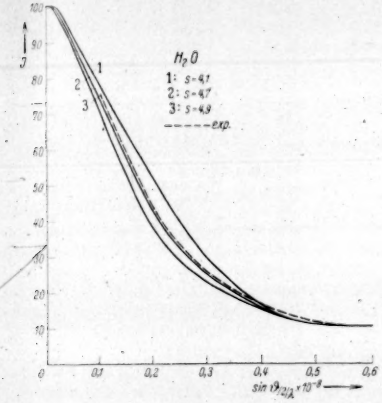


Fig. 7.

NH_3: NH_3 zeigt ganz entsprechendes Verhalten. In Fig. 8 sind die den verschiedenen s-Werten entsprechenden Kurven aufgetragen. Während $s = 3{,}9$ dem neutralen N-Atom entspricht, verlangt das Experiment für das Molekül einen Wert von $s = 4{,}1$.

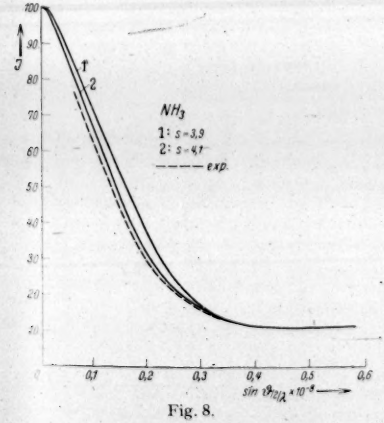


Fig. 8.

CH_4: Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt $s = 3{,}8$ (Fig. 9). Eine Aussage, ob auch hier eine Vergrößerung von s gegenüber dem neutralen C-Atom auftritt, ist nicht ohne weiteres möglich, da nach James-Brindley der s-Wert zwischen 3,5 und 4,1 schwankt.

Überschaut man diese Ergebnisse für die Reihe Ne, H_2O, NH_3, CH_4, so könnte man die Regel vermuten, daß der Einfluß der H-Kerne sich in der Weise auswirkt, daß beim Hydrid für die an der Bindung beteiligten Elektronen etwa die Abschirmungskonstante des nächst schwereren (neutralen) Atoms maßgebend ist:

	Atom neutral		Molekül
		Mittel	
C	3,5 – 4,1	3,8	3,8
N	3,8 – 4,1	3,95	4,1
O		4,1	4,7
F		4,7	(4,9)
Ne		4,9	

Am Schlusse sei darauf hingewiesen, daß damit nicht gesagt werden kann, daß die Ladungsverteilung in den betreffenden Molekülen wirklich zentrisch-symmetrisch ist. Unser Ergebnis besagt lediglich, daß für die Streuung von Röntgenstrahlen, bei der man nur den Mittelwert über alle Orientierungen beobachten kann, eine Beschreibung durch ein neonähnliches zentrisch-symmetrisches Modell möglich ist. Immerhin ergibt dabei die Größe s, die das Feld charakterisiert, ein Maß für die Ausdehnung der Ladungswolke. Gleichzeitig haben wir damit eine rechnerisch einfache Methode gewonnen, um die Formfaktoren organischer Gruppen, wie CH, CH_2, NH_2, OH usw. anzugeben; es wird sich in den einzelnen Fällen bei einem quantitativen Vergleich lediglich noch um eine Festlegung von s handeln. Dabei ist aber zu sagen, daß schon die einfache Aufnahme der H-Elektronen (d. h. unter Benutzung des für das neutrale

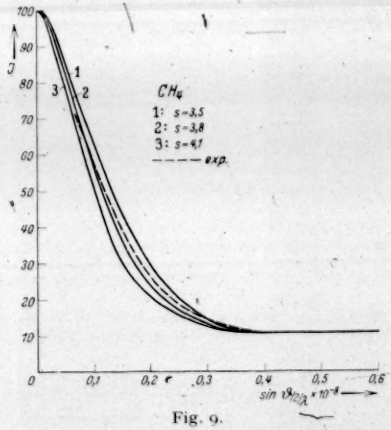


Fig. 9.

Atom bekannten s-Wertes) eine gute Darstellung für die betreffenden Gruppen ergibt, eine Darstellung, die nicht nur der völligen Vernachlässigung der H-Atome, sondern auch der – viel Rechenarbeit erfordernden – interferometrischen Rechnung überlegen ist.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß gerade diese letzte Feststellung für die Anwendungen wichtig ist. Neben den organischen Gruppen denken wir hier speziell auch an die qantitativen Auswertungen von Flüssigkeitsstreubildern.

D. Anwendung: Benzol.

Als Anwendung dieser Ergebnisse wurde noch die Streuung an Benzoldampf untersucht. Hier liegen bereits Messungen vor von Kaiser (4) mit gefilterter *Cu*- und *Mo*-Strahlung, von Wierl (29) mit Elektronenstrahlen sowie Messungen verschiedener Autoren an Derivaten des Benzols mit Röntgen- und Kathodenstrahlen.

Da die Kaiserschen Untersuchungen, wie erwähnt, mit gefilterter Strahlung durchgeführt

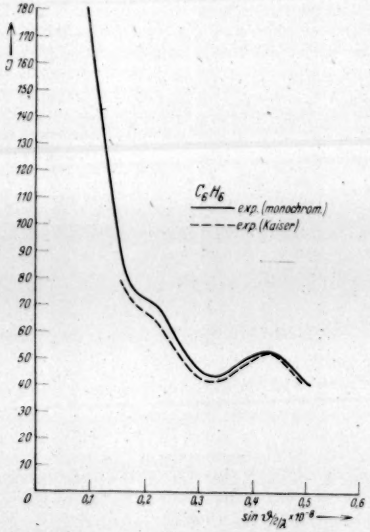


Fig. 10.

wurden, erschien uns eine Wiederholung mit streng monochromatischer Strahlung unerläßlich. Als Streukammer benutzten wir dafür die oben beschriebene heizbare Zelle, die sich auch für Benzol ausgezeichnet bewährte. Die Destillation (C_6H_6 von Kahlbaum reinst) wurde ebenfalls wie beim Wasser beschrieben durchgeführt. Die Belichtungszeiten betrugen hier bis zu 140 Stunden. Die in Fig. 10 wiedergegebene Kurve stellt den Mittelwert aus 4 Monochromatoraufnahmen dar, die untereinander sehr gute Übereinstimmung zeigten. Die Abweichungen von der Kaiserschen Kurve sind gering, liegen aber immerhin außerhalb unserer Fehlergrenze.

Die Grundlage für die theoretische Kurve bildet die Annahme des ebenen Sechsringes mit dem C—C-(ortho-) Abstand 1,42 A. Diese Struktur ist bereits sowohl aus Ramanspektren (30) sowie aus Kathoden- und Röntgeninterferenzen (4, 29) sichergestellt. Es handelt sich nun noch um die Frage, welchen Einfluß die H-Atome auf die Streukurve haben und wie sich die Veränderung der Ladungsverteilung durch die C—C-Bindung bemerkbar macht.

Zunächst zeigt es sich hier noch deutlicher als z. B. beim CH_4, daß die interferenzmäßige Berücksichtigung der H-Atome, deren Ergebnis in Fig. 11 mit dem Experiment verglichen ist, die Erfahrung nur schlecht wiedergibt, da man nicht nur quantitative, sondern eine deutliche qualitative Abweichung erhält: Die C—H-Abstände müßten ein deutliches Interferenzmaximum liefern, von dem aber in der experimentellen Kurve keine Spur zu bemerken ist. Die Aufnahme der H-Elektronen in die äußerste C-Schale (Fig. 12, Kurve 2) gibt die Erfahrung auch noch nicht befriedigend wieder. Das bedeutet, daß sich hier auch der Einfluß der C—C-Bindung bemerkbar macht. Dies können wir ebenfalls in der beschriebenen Weise berücksichtigen, indem wir nun sämtlichen Bindungselektronen jedes C-Atoms plus dem je einen

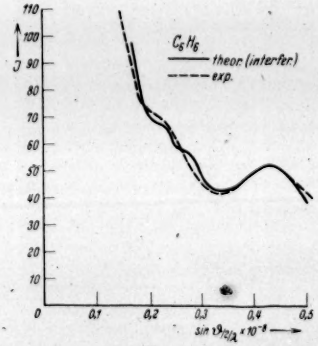


Fig. 11.

H-Elektron eine neue Abschirmungskonstante geben. Wie man sieht (Fig. 12, Kurven 3 und 4), ist eine noch etwas größere Abschirmungskonstante als beim CH_4 nötig, um das Experiment wiederzugeben, nämlich $s = 4{,}1$. Auch hier sei noch einmal betont, daß in Wirklichkeit von

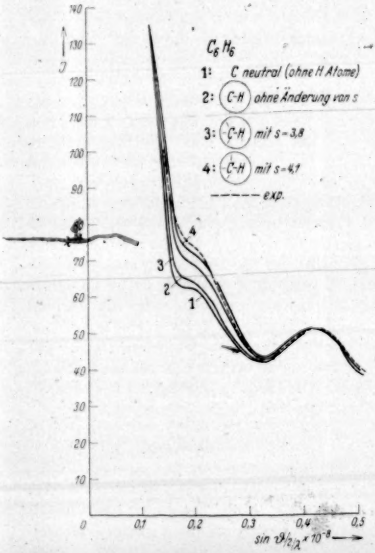


Fig. 12.

einer Kugelsymmetrie der Ladungswolke um den einzelnen C-Kern sicher nicht mehr die Rede sein kann. Die Einführung einer Abschirmungskonstante hat hier lediglich formalen Charakter, da im Gegensatz zu CH_4 der Ausgleich durch verschiedene Orientierungen wegen der ebenen Struktur des Benzols weitgehend fortfällt.

Der inkohärente Anteil wurde hier wieder jeweils entsprechend dem speziellen Modell als $\sum(1 - f_n^2)$ gerechnet.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Leipzig in den Jahren 1934–36. Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. P. Debye bin ich für die Anregung zu der Arbeit und die stete Förderung zu größtem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. L. Bewilogua für wertvolle Ratschläge und Hinweise.

Literaturverzeichnis.

1) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
2) F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **33**, 605, 1932.
3) H. Richter, Physik. Zeitschr. **36**, 85, 1935.
4) R. Kaiser, Physik. Zeitschr. **36**, 92, 1935.
5) W. v. d. Grinten, Physik. Zeitschr. **34**, 609, 1933.
6) W. C. Pierce, Journ. Chem. Phys. **2**, 1, 1934.
7) G. Herzog, Helv. Phys. Acta **6**, 508, 1933; Zeitschr. f. Phys. **70**, 583, 1931.
8) E. O. Wollan, zusammenfassend in Rev. Mod. Phys. **4**, 205, 1932.
9) D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89 und 111, 1928.
10) R. W. James und G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931.
11) L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542, 1927.
12) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928; Leipziger Vorträge, Leipzig, S. Hirzel, 1928.
13) L. Pauling und J. Sherman, Zeitschr. f. Krist. **81**, 1, 1932.
14) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
15) P. Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927.
16) R. W. James, Physik. Zeitschr. **33**, 737, 1932.
17) G. Thomer, Physik. Zeitschr. **37**, 145, 1936.
18) W. Heisenberg, Physik. Zeitschr. **32**, 737, 1931.
19) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
20) E. O. Wollan, Phys. Rev. **37**, 862, 1931.
21) H. Gajewski, Physik. Zeitschr. **33**, 122, 1932.
22) H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934, S. 190.
23) H. G. Grimm und H. Wolff, Handb. Geiger-Scheel, 2. Aufl. 1933, S. 981.
24) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **33**, 690, 1932.
25) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 1 und 779, 1927.
26) I. Waller, Zeitschr. f. Phys. **51**, 213, 1928.
27) P. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 405, 1926.
28) O. Klein und Y. Nishina, Zeitschr. f. Phys. **52**, 853, 1928.
29) R. Wierl, Ann. d. Phys. **8**, 521, 1931.
30) K. W. F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **30**, 312, 1935.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 4. Dezember 1936.)

Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen[1]).

Von K. F. Herzfeld.

I. Einleitung.

In letzter Zeit sind eine Reihe von Arbeiten von K. Fredenhagen[2]) erschienen, die großes Interesse hervorgerufen haben[3]). Sie beschäftigen sich mit der kinetischen Theorie des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung und sollen beweisen, daß diese Erscheinungen quantitativ nur durch die Annahme von Kräften zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, im besonderen durch Assoziation zwischen einem Molekül des Gelösten und einem des Lösungsmittels, erklärt werden können. Wenn das wahr wäre, so würde sich folgende wesentliche Folgerung ergeben: Planck hat bekanntlich bewiesen, daß zur thermodynamischen Ableitung der Gesetze verdünnter Lösungen nur nötig ist, daß das Volumen (und die Energie) lineare Funktionen der gelösten Menge sind. Andererseits wird zugegeben, daß Thermodynamik und Kinetik in ihren Folgerungen zu den gleichen Resultaten führen, weil sie innerlich gleichwertig sind. Wenn nun die Kinetik zur Erklärung der Gesetze verdünnter Lösungen die Bildung eines Komplexes: ein gelöstes und ein Lösungsmittelmolekül fordert, so muß entweder diese Annahme gleichwertig mit der sein, daß das Lösungsvolumen eine lineare Funktion der gelösten Menge ist, was unglaublich scheint, da die Bildung vieler anderer Komplexe ebenfalls mit diesem Verhalten vereinbart scheint, oder Thermodynamik und Kinetik sind nicht äquivalent.

Tatsächlich soll jedoch im letzten Teil dieser Arbeit gezeigt werden, daß Fredenhagens Überlegungen teilweise auf Trugschlüssen beruhen.

K. Wohl[3]) hat einen großen Teil der Fredenhagenschen Ausführungen schon widerlegt. Hier soll aber auf eine Reihe von ihm nicht berührter Einzelheiten eingegangen werden.

1) Die vorliegende Arbeit verdankt ihren Ursprung einer Anregung von Herrn A. Eucken-Göttingen und wurde durch einen über längere Zeit sich hinziehenden Briefwechsel mit ihm wesentlich gefördert. Für zahlreiche Verbesserungsvorschläge bin ich ihm zu großen Dank verpflichtet.

2) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **87**, 62, 1933; **88**, 806, 1934; Physik. Zeitschr. **36**, 194, 321, 566, 1935.

3) K. Wohl, Physik. Zeitschr. **36**, 566, 567, 1935; Zeitschr. f. Phys. **88**, 800, 820, 1934. Nachtrag bei der Korrektur E. Hückel, Zeitschr. f. El. **42**, 721, 1936.

II. Thermodynamik und Mechanismus.

Die Schwierigkeit für die kinetische Erklärung der Erscheinungen liegt darin, daß je nach dem Fall der Mechanismus verschieden ist, das Endresultat aber dasselbe bleibt. Welcher kinetische Mechanismus wirkt, hängt von der Stärke und Reichweite der Kräfte ab. Diese Verschiedenheit des Mechanismus liegt daran, daß es sich um Erscheinungen handelt, die an der Oberfläche vor sich gehen; die Verteilung in der Übergangsschicht ist für verschiedene Verhältnisse verschieden, stellt sich aber stets so ein, daß der Unterschied zwischen der Lage tief in der Flüssigkeit und der tief im Gas vom Mechanismus unabhängig ist. Am einfachsten sieht man das am Fall des Dampfdruckgleichgewichts einer reinen Flüssigkeit, bei der die Dichteverteilung in der Oberflächenschicht selbst durchaus in komplizierter Weise von der Natur der Kräfte abhängt, während die Dichte im Dampf davon weitgehend unabhängig ist (sie hängt natürlich von der Verdampfungswärme usw. ab). In Formeln: Sei das chemische Potential bei gegebener Temperatur im Gas eine Funktion $\mu_D(\varrho_D)$ der Dampfdichte ϱ (ist der Dampf ein ideales Gas, so ist sie $\mu^\circ + RT\ln\varrho$), $\mu_f(\varrho_f)$ das der Flüssigkeit, dann heißt die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_D(\varrho_D) = \mu_f(\varrho_f)\,. \qquad (1)$$

In der Übergangsschicht ändert sich die Funktionsform $\mu(\varrho)$ von der im Dampf $\mu_D(\varrho_D)$ zu der in der Flüssigkeit, $\mu_f(\varrho_f)$. Die Form von μ hängt ganz von den Kräften ab. Was immer sie aber ist, stets stellt sich die Dichte ϱ an jeder Stelle der Übergangsschicht so ein, daß besteht

$$\mu(\varrho) = \mu_f(\varrho_f)\,. \qquad (2)$$

Nun kann das chemische Potential geschrieben werden

$$\mu = H - TS \qquad (3)$$

(H Wärmeinhalt) und die Zunahme von H (um die Verdampfungswärme) die vom Innern der Flüssigkeit ins Innere des Gases erfolgt, wird gerade durch die Zunahme der Entropie S kompensiert, die von der Abnahme der Dichte herrührt[1]).

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in der Lösung. Dort hat man H und S durch h und s, die entsprechenden partiellen molaren Größen (G. Lewis), zu ersetzen. Bezeichnet man das Lösungsmittel mit 1, den gelösten Stoff mit 2 und nennt z die Koordinate senkrecht auf die Oberfläche, so muß

$$h_1(z;\varrho_1(z);\varrho_2(z)) - T\,s_1(z;\varrho_1(z);\varrho_2(z)) = \text{konst.} \quad (4)$$

1) K. F. Herzfeld, Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys., 11. Auflage, III, 2. S. 17, Braunschweig 1924.

nämlich gleich dem thermodynamisch abgeleiteten Wert im Innern der Lösung. Durch die Übergangsschicht hindurch stellt sich die Konzentration $n_1(z)$ gemäß der im allgemeinen unbekannten Funktionsform von h und s in der Übergangsschicht entsprechend ein, bis man im Dampf wieder die bekannte Form des idealen Gases hat und so den Dampfdruck bestimmt. Es gibt natürlich eine entsprechende Gleichung für (2).

Die Statistik erlaubt dieselbe Gleichung hinzuschreiben, als mit RT multiplizierter Logarithmus des Phasenintegrals pro Molekül, und gibt demnach Glied für Glied dasselbe Resultat für die Dampfdruckerniedrigung, da sie dieselbe Form für den Dampf einerseits, das Innere der Lösung andererseits, liefert wie die Thermodynamik. Die Frage nach dem Mechanismus hingegen ist einfach die Frage nach dem Verhalten in der Übergangsschicht, und zwar nicht nur nach der Verteilung von $\mu(z)$, sondern auch der von h und s getrennt.

Im Vorausgehenden wurde von der Dampfdruckerniedrigung geredet; an der Oberfläche der semipermeablen Membran, welche die Lösung vom reinen Lösungsmittel trennt, liegen die Verhältnisse ganz analog, wenn man das reine Lösungsmittel, das unter kleinerem Druck steht, an Stelle des Dampfes setzt.

III. Dampfdruck einer Flüssigkeit unter Druck.

Es ist hier zweckmäßig, eine Überlegung über den Mechanismus der Dampfdruckerhöhung in einer zusammengepreßten Flüssigkeit einzuschalten. Wie schon früher erwähnt, ist thermodynamisch das Gleichgewicht zwischen Dampf des Druckes p und Flüssigkeit unter dem äußeren Druck P gegeben durch:

$$\mu_0(T) + RT \ln p = -TS + H, \qquad (5)$$

wo μ_0 nur von der Temperatur und den Eigenschaften des Dampfes abhängt, S und H Entropie und Wärmeinhalt der Flüssigkeit sind,

$$H = U + PV. \qquad (5')$$

Statt (5) kann man natürlich auch schreiben

$$p = e^{-\frac{\mu_0}{RT}} e^{-\frac{S}{R}} e^{\frac{H}{RT}}$$

H ist die mittlere äußere Arbeit, die bei der Verdampfung zu leisten ist, S ist die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" des flüssigen Zustandes, d. h. die Zahl der möglichen Anordnungen.

Erhöhung von S vermehrt die Zahl dieser Anordnungen und verschiebt daher die Verteilung der Moleküle zwischen Gas und Flüssigkeiten zugunsten der letzteren, d. h. vermindert den Dampfdruck. Dabei mißt S natürlich die Zahl der Anordnungen unter Berücksichtigung des Eigenvolumens der Moleküle, ist also viel kleiner als wenn dieselben Punkte wären.

Erhöhung von $-H$ vermindert den Dampfdruck, da in bekannter Weise weniger Moleküle genügende Energie haben um die erhöhte Arbeit zu leisten.

Wir haben nun noch zu besprechen, warum a) die kalorimetrisch gemessene Wärme $-(H+PV)$ ist, d. h. wieso der äußere Druck diese vermindert; b) wieso das Glied PV die Verdampfung befördert.

a) Bei der Verdampfung eines Moles sinkt der den Druck auf die Flüssigkeit ausübende Kolben herab und gibt infolge dieser Bewegung den an ihm reflektierten Molekülen der Flüssigkeit erhöhte Geschwindigkeit[1]), d. h. es wird durch die Arbeitsleistung des Druckes die Wärmemenge PV entwickelt, die von der zuzuführenden Verdampfungswärme abzuziehen ist. Wird der äußere Druck von einem fremden Gas statt von einem Kolben ausgeübt, so werden dessen Moleküle von der zurückweichenden Flüssigkeitsoberfläche mit verminderter Geschwindigkeit reflektiert, ihr Energieverlust hat den Betrag PV.

b) Wenn man so rechnet wie wir, daß man einen Kolben oder ein fremdes Gas hat, die auf die Flüssigkeit mit einem vom Dampfdruck verschiedenen, d. h. höheren Druck wirken, so heißt das, daß dieser Druck auf ein eben verdampfendes (d. h. dem Kolben oder dem fremden Gas entgegen sich bewegendes) Molekül nicht wirkt; der Kolben muß porös sein, die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül während des Loslösungsprozesses gerade von einem der fremden Moleküle getroffen wird, ist klein.

Dann leisten aber die zurückbleibenden Moleküle der Flüssigkeit in der Umgebung des verdampfenden infolge des gleichförmigen hydrostatischen Druckes gegen das verdampfende Molekül die Arbeit $P\frac{V}{N}$ und vermindern um diesen Betrag die von seiner kinetischen Energie zu leistende Arbeit, so daß cet. par. ein größerer Teil von Molekülen in den Dampfraum gelangt.

Es muß allerdings zugegeben werden, daß die hier sowohl für a) wie für b) gegebenen Erklärungen nur für Flüssigkeiten passen, obwohl bei festen Körpern (Sublimation) die gleiche thermodynamische Formel gilt.

Es werde nun der äußere Druck auf P' erhöht. Es gilt dann thermodynamisch

$$\left.\begin{aligned} &\mu'_D - \mu_D = \mu'_f - \mu_f \\ &RT \ln \frac{p'}{p} = \frac{\partial \mu_f}{\partial P}(P' - P) = V(P' - P) \end{aligned}\right| \qquad (6)$$

[1]) a. a O.

Formel 5 heißt entsprechend

$$p' = e^{-\frac{\mu_0}{RT}} e^{-\frac{S'}{R}} e^{\frac{H'}{RT}}.$$

Schreibt man nun

$$\Delta = P' - P$$

$$S' = S + \frac{\partial S}{\partial P}\Delta$$

$$H' = U' + P'V' = U + \frac{\partial U}{\partial P}\Delta + PV + V\Delta + P\frac{\partial V}{\partial P}\Delta$$

$$= H + V\Delta + \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial P} + P\frac{\partial V}{\partial P}\right)$$

so wird

$$p' = e^{-\frac{\mu_0}{RT}} e^{-\frac{S}{R}} e^{\frac{H+V\Delta}{RT}} e^{\alpha}.$$

Hier bedeutet α folgende Abkürzung

$$\alpha = \frac{\Delta}{RT}\frac{\partial V}{\partial P}\left(\frac{\partial U}{\partial V} - T\frac{\partial S}{\partial V} + P\right).$$

Der Klammerausdruck, in welchem

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

den kinetischen Druck, $\frac{\partial U}{\partial V}$ den inneren Druck darstellt, ist aber auf Grund einer bekannten thermodynamischen Beziehung gleich null. Daher gilt:

$$p' = p e^{\frac{V\Delta}{RT}}$$

Es stellt sich so heraus, daß die Dampfdruckerhöhung nur von dem früher besprochenen Effekt herrührt, indem die unter dem allgemeinen hydrostatischen Druck stehenden Umgebungsmoleküle das verdampfende Molekül stärker herausschieben. Drei andere Effekte, die mit der Kompression der Flüssigkeit verbunden sind, kompensieren sich (in erster Nährung) gerade:

1. Die Kompression bringt die Moleküle näher aneinander, erhöht damit die Anziehungskräfte und die innere Verdampfungswärme

$$\frac{\partial U}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial P}\Delta.$$

Das gibt eine Dampfdruckabnahme

$$\frac{\delta p_1}{p} = \frac{1}{RT}\frac{\partial U}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial P}\Delta.$$

2. Die Kompression vermindert den freien Raum in der Flüssigkeit und erhöht dadurch den Dampfdruck

$$\frac{\delta p_2}{p} = -\frac{1}{R}\frac{\partial S}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial P}\Delta,$$

während die Absolutwerte von 1 und 2 sehr groß sind, haben sie entgegengesetztes Zeichen und (2) ist etwas größer:

$$\frac{\delta p_1 + \delta p_2}{p} = -\frac{1}{RT}\frac{\partial V}{\partial P}\Delta\left(T\frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\partial U}{\partial V}\right).$$

Das bedeutet im ganzen eine Druckerhöhung.

3. Der äußere Druck leistet Arbeit gegen ein kleineres, komprimiertes Volum: diese verminderte Arbeitsleistung vermindert den Dampfdruck,

$$\frac{\delta p_3}{p} = \frac{1}{RT} P\frac{\partial V}{\partial P}\Delta$$

$$\frac{\delta p_1 + \delta p_2 + \delta p_3}{p} = \alpha = 0.$$

Demgemäß rührt die Dampfdruckerhöhung bei erhöhtem äußeren Druck daher, daß der herabsinkende Kolben (oder die von der Oberfläche reflektierten Moleküle des den Druck liefernden Gases) dem verdampfenden Moleküle Arbeit zuführt. Umgekehrt muß bei Zug das verdampfende Molekül nicht nur Arbeit gegen die Anziehungskräfte der Umgebung, sondern auch gegen den Kolben leisten, und braucht dazu erhöhte kinetische Energie.

IV. Die Mechanismen von osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung.

Die Beschreibung der Mechanismen für die verschiedenen Fälle sind meistens alt, sie sollen hier aber neuerdings mit Verbesserungen gegeben werden.

Fall a). Der einfachste Fall ist derjenige[1]), in welchem sich der gelöste Stoff nur unmerklich vom Lösungsmittel unterscheidet. (Seine Moleküle können etwas größer als die des Lösungsmittels gedacht werden, um die Existenz einer semipermeablen Membran als Sieb zu ermöglichen.) Im besonderen sind die Kräfte für das Molekülpaar 1—2 die gleichen wie für die Paare 1—1 oder 2—2.

Dann ist klar, daß das Verhältnis der verdampfenden Moleküle der beiden Arten gleich ist dem in Lösung und daher auch das Verhältnis der Partialdrucke $p_1 : p_2 = n_1 : n_2$ (Lösung).

Da aber der Gesamtdruck für gegebene Temperatur in diesem Fall derselbe ist wie beim reinen Lösungsmittel, ist

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad \frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \tag{7}$$

1) Ph. Lenard, Sitzungsber. Akad. Heidelb. Nat. Kl. A, Nr. 27, 1914.

Fall b). Starke Kräfte kurzer Reichweite zwischen 2 und 1. Falls der Dampfdruck des Gelösten (2) über dem Lösungsmittel (1) viel kleiner ist, als der des Lösungsmittels, müssen die Kräfte zwischen 2 und 1 größer sein als die zwischen den Molekülen von 1 untereinander. Das ist der Fall in den meisten üblichen Lösungen. Der Teilfall, in welchem diese kurze Reichweite haben, schließt auch den der Assoziation mit Lösungsmittelmolekülen ein. Ist das gelöste Molekül ganz von fest mit ihm verbundenen Molekülen 1 umgeben, so ist die Wechselwirkung zwischen diesem Komplex und seiner Umgebung einfach gleich der der gebundenen Moleküle mit ihrer Umgebung.

In diesem Fall kommen die Moleküle (2) oder die obengenannten Komplexe bis in die Oberfläche der Lösung und werden dort von den Kräften zwischen dem Lösungsmittel und dem Komplex zur Umkehr gezwungen, wobei sie auf die Oberfläche den kinetischen Druck Π ausüben. Daß dieser

$$\Pi = n_2 \frac{RT}{V} \qquad (8)$$

ist, ist so oft bewiesen worden, daß es hier nicht wiederholt zu werden braucht. Vergleicht man jetzt das reine Lösungsmittel unter dem Druck P mit der Lösung unter demselben Druck P, so sieht man, daß im letzteren Fall die Lösungsmittelmoleküle nur den Druck $P - \Pi$ ausüben müssen. Wenn man bei konstantem äußeren Druck P den Stoff 2 in 1 auflöst, so wird scheinbar ein äußerer Zug Π, herrührend von dem von Innen kommenden Druck Π auf die Außenhaut, auf das Lösungsmittel ausgeübt.

Bringt man daher die Lösung durch eine semipermeable Membran mit reinem Lösungsmittel unter Druck P in Berührung, so wird diese in die Lösung nachgezogen, weil jetzt die Oberfläche, die an das Gas grenzt, dem kinetischen Druck der gelösten Moleküle nachgeben kann.

Die Dampfdruckerniedrigung hat daher denselben Ursprung wie die Erniedrigung des Dampfdrucks durch Zug, man hat hierzu nur den unter III besprochenen Vorgang mit umgekehrtem Vorzeichen zu nehmen.

Das verdampfende Molekül hat Arbeit zu leisten, um den gelösten Stoff auf kleineren Raum zu komprimieren. Das geht so vor sich, daß es Geschwindigkeit, also kinetische Energie, infolge des Zurückweichens der gelösten Moleküle verliert. Formal ist dies gleich dem Geschwindigkeitsverlust bei Reflexion an einem zurückweichenden Spiegel, der den Druck Π ausübt.

Dagegen ist eine eigene Betrachtung erforderlich, um zu zeigen, warum hier, wo der Zug durch den gelösten Stoff ausgeübt wird, die Verdampfungswärme des Lösungsmittels in erster Nährung unverändert bleibt, in Übereinstimmung mit der Thermodynamik.

Es sind vier Effekte, die sich paarweise kompensieren. Erstens ist der absolute Wert der inneren Energie (U) des Lösungsmittels durch den Zug vermindert. Zweitens, wenn ein Teil des Lösungsmittels verdampft, wird bei unverminderter Menge des Gelösten die Konzentration und damit der osmotische Druck etwas erhöht, dadurch das zurückbleibende Lösungsmittel weiter gedehnt, und diese isotherm reversible Ausdehnung verbraucht Wärme, die als positiver Beitrag zur Verdampfungswärme auftritt und den ersten Effekt fast kompensiert.

Drittens trägt das Lösungsmittel in der Lösung nicht den vollen äußeren Druck, und daher ist die Wärmemenge, die beim Zurückweichen der Oberflächenhaut nach Abschnitt III entwickelt wird, kleiner als für das reine Lösungsmittel.

Viertens weicht bei der Verdampfung, wie schon erwähnt, die Oberfläche des Lösungsmittels zurück und komprimiert das sich wie ein ideales Gas verhaltende Gelöste, wobei Wärme frei wird.

In Formeln sieht das so aus. Sei U die innere Energie des Lösungsmittels, $\varkappa$ die Kompressibilität der Lösung, Q die Verdampfungswärme, die verdampfende Menge δn.

Dann ist für das reine Lösungsmittel:

$$Q_0 \delta n = -(U + PV)\delta n ,$$

wobei der äußere Druck P nach III die Wärmemenge PV ergibt. Für die Lösung sind die Änderungen.

Teil 1) $$-\frac{\partial U}{\partial P}\delta n = \frac{\partial U}{\partial V} V \varkappa \Pi \delta n .$$

Teil 2) Der osmotische Druck ändert sich um

$$\delta \Pi = \Pi \frac{\delta n}{n} .$$

Daher ist die bei der Ausdehnung verbrauchte Menge Wärme

$$nT \frac{\partial S}{\partial P}\delta \Pi = -nT \frac{\partial S}{\partial V} V \varkappa \delta \Pi$$

$$= -nT \frac{\partial S}{\partial V} V \varkappa \Pi \frac{\delta n}{n} = -\delta n T \frac{\partial S}{\partial V} V \varkappa \Pi .$$

Teil 3) Der vom Lösungsmittel getragene Druck ist $(P - \Pi)$, daher die Verdampfungswärme für die Menge δn vermehrt um $\Pi V \delta n$.

Teil 4) Die Kompression des Gelösten macht die Wärme $\Pi V \delta n$ frei, die Teil 3 gerade kompensiert.

Es bleibt daher Teil (1) und (2):

$$-V\varkappa\Pi\left(T\frac{\partial S}{\partial V}-\frac{\partial U}{\partial V}\right)=-V\varkappa\Pi(P-\Pi) \text{ pro Mol} \quad (9)$$

eine Größe zweiter Ordnung in den Drucken.

Fall c). Starke Kräfte langer Reichweite: Dieser Fall ist für die Dampfdruckerniedrigung von H. A. Lorentz[1]) bearbeitet worden (modifiziert von Herzfeld), für den osmotischen Druck von Herzfeld[2]).

Die im folgenden wiederholte Rechnung ergibt: man nehme zuerst an, daß den gelösten Molekülen (2) künstlich die Temperaturbewegung genommen würde. Sie würden sich dann soweit ins Innere zurückziehen, daß die Kräfte nicht mehr merklich über die Oberfläche hinausreichen, so daß jedes gelöste Molekül auf weite Entfernung vom Lösungsmittel umgeben ist. Gibt man ihnen nun die Temperaturbewegung zurück, so dringen sie näher an die Oberfläche heran, wenn sie auch nicht in die oberste Oberflächenschicht des Lösungsmittels gelangen. Die gelösten Moleküle haben sich soweit gegen die Kräfte der Oberfläche genähert, daß nun die Kräfte über die Oberfläche hinausreichen, und zwar soweit, daß die Arbeit, die geleistet werden muß, um ein Dampfmolekül von der Oberfläche der Lösung gegen die über die Oberfläche hinausreichende Anziehung der gelösten Moleküle tief in den Dampf hinein zu führen

$$\frac{n_2}{n_1}kT \quad (10)$$

ist. Im übrigen ist das Lösungsmittel an der Oberfläche selbst im selben Zustand wie in der reinen Lösung vom selben äußeren Druck P, so daß gerade an der Oberfläche der Lösung derselbe Dampfdruck p_0 herrscht wie über dem reinen Lösungsmittel. Von der Oberfläche der Lösung bis ins Innere des Dampfes, durch die adsorbierte Dampfschicht hindurch, fällt dann der Dampfdruck von p_0 auf p ab, wo

$$p=p_0e^{-\frac{n_2kT}{n_1kT}}\sim p_0\left(1-\frac{n_2}{n_1}\right). \quad (11)$$

Auch hier ist wieder, trotzdem die Verdampfungsarbeit von einem Mol Lösungsmittel jetzt $H_0+\frac{n_2}{n_1}RT$ ist (H_0 gegen das Lösungsmittel, $\frac{n_2}{n_1}RT$ Arbeit gegen Anziehung des Gelösten), die gemessene Verdampfungswärme nur H_0, wegen der bei der isothermen Kompression des Gelösten freiwerdenden Wärmemenge $\frac{n_2}{n_1}RT$.

Da hier die gelösten Moleküle nicht bis an die Oberfläche gelangen, trägt das Lösungsmittel den vollen äußeren Druck P, so daß hier die abgegebene Wärmemenge PV dieselbe ist wie im reinen Lösungsmittel unter demselben äußeren Druck, im Gegensatz zu Fall b.

Das Eindringen des Lösungsmittels in die Lösung durch die semipermeable Membran, falls die äußeren Drucke gleich sind, rührt jetzt natürlich von den durch die Membran hindurch, bzw. in die Kanäle der Membran hinein sich erstreckenden Kraftfeldern der gelösten Moleküle her. Ein Gegendruck (verminderter Druck über dem Lösungsmittel oder erhöhter über der Lösung) ist nötig, um das Einfließen aufzuhalten. Man beweist leicht, daß dieser Druck $n_2\frac{RT}{V}$ sein muß, wenn die obige Formel für die Anziehung gilt. Daß aber diese Formel gilt, ist schon früher durch direkte Rechnung gezeigt worden.

Man sieht hier sehr schön, warum die Dampfdruckerniedrigung bei genügend großer Verdünnung von der Art der Kräfte unabhängig ist. Wenn die Kräfte stärker werden, nähern sich die gelösten Moleküle der Oberfläche weniger, so daß (wie die Rechnung zeigt) das über die Oberfläche hin reichende Potential gerade dasselbe bleibt. Ebenso sieht man, wieso (wieder bei genügender Verdünnung) die gemessene Verdampfungswärme dieselbe bleibt, trotzdem sich die Verdampfungsarbeit ändert.

Man kann Fall b und c von demselben Gesichtspunkt betrachten, wenn man im Fall c seine Aufmerksamkeit nicht auf die oberste Schicht lenkt. Im Fall c werden die gelösten Moleküle durch die Kräfte nicht in der unmittelbaren Oberflächenschicht, sondern über eine größere „negative Adsorptionsschicht" zur Umkehr gezwungen. Die Umkehr übt (durch die Kräfte infolge der Gleichheit von actio und reactio) einen Zug auf die tiefer liegenden Moleküle des Lösungsmittels im Betrag des osmotischen Druckes aus. Das Innere des Lösungsmittels steht also auch hier unter einem Zug $\frac{RT}{V}n_2$ wie im Fall b.

Fall d) Keine Anziehungskräfte zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel (*He* in Wasser

1) H. A. Lorentz, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 36, 1891; K. F. Herzfeld, l. c., S. 309ff.
2) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. **64**, 646, 1921.

kommt diesem Fall nahe)[1]). Die Diskussion wird am einfachsten, wenn wir annehmen, daß die Moleküle (2) punktförmig sind. Wir haben ferner anzunehmen, daß es eine semipermeable Membran gibt, die auf (2) spezifische Kräfte solcher Art ausübt, daß (2) die Wand trotz seiner Kleinheit nicht passieren kann.

Da nun der Partialdruck P' von (2) im Gas höher ist als sein kinetischer Druck in der Lösung, muß man vorsichtig sein. Wir nehmen an, daß der äußere Druck P über dem reinen Lösungsmittel von einem in ihm unlöslichen Gas (3) herrührt. Derselbe äußere Druck P über der Lösung rührt dann von einer Mischung von (3) und (2) her, wobei (3) den Partialdruck $P - P'$, (2) den Partialdruck P' hat. Es wirkt aber unter diesen Annahmen nicht der volle äußere Partialdruck P' wirklich auf die Lösung. Alle Moleküle (2) die aus dem Innern in die Oberfläche gelangen, treten ohne Kraftwirkung in den Dampfraum über; ebenso treten alle Moleküle (2), die aus dem Dampf auf „Löcher" treffen, ohne Kraftwirkung in diese Lösung. Infolge dieses Fehlens der Kraftwirkung tragen diese Moleküle zu dem auf die Flüssigkeit wirkenden Druck nicht bei, während sie zu dem im Manometer gemessenen äußeren Druck gerade den Beitrag Π (gleich dem kinetischen Druck von (2) in der Lösung) liefern. Daher übt der Dampf (2) auf die Lösung in Wirklichkeit nur den Druck $P' - \Pi$ aus.

Bringt man daher das reine Lösungsmittel, das unter dem gemessenen und wirksamen Druck P steht, durch eine halbdurchlässige Wand in Verbindung mit der Lösung, die unter dem gemessenen Druck P, aber nur unter dem wirksamen Druck $(P - P') + (P' - \Pi) = P - \Pi$ steht, so schiebt diese Druckdifferenz das Lösungsmittel in die Lösung.

Gleicherweise ist der Dampfdruck der Lösung unter dem äußeren Druck P, aber dem wirksamen Druck $P - \Pi$ deshalb niedriger als der des reinen Lösungsmittels, weil eben der wirksame Druck kleiner ist, mit einem Mechanismus wie unter (b) oder III; der Dampfdruck ist gleich dem des Lösungsmittels, wenn es unter dem Druck $P - \Pi$ des Fremdgases stünde.

Im Vorhergehenden ist des öfteren von einem auf die Lösung ausgeübten Zug gesprochen worden, trotzdem häufig der Lösungsvorgang mit Kontraktion verbunden ist. Man denke sich zuerst einmal die gelösten Moleküle ihrer Bewegung beraubt und alle dann etwa infolge der Kräfte zwischen 1 und 2 eintretenden Kontraktionen in der Lösung erfolgt. Gibt man nun den gelösten Molekülen ihre Temperaturbewegung wieder, so werden sie infolge dieser Bewegung den oben geschilderten Zug auf das Lösungsmittel ausüben, so daß gegenüber dem gedachten Zustand mit ruhenden Molekülen (2) eine Ausdehnung erfolgt, trotzdem im ganzen eine Kontraktion eingetreten ist. Der gedachte Zustand mit den gelösten Molekülen in Ruhe gibt weder osmotischen Druck (d. h. Einströmen von reinem Lösungsmittel) noch Dampfdruckerniedrigung.

Osmotische Erscheinungen und Dampfdruckerniedrigung im Nichtgleichgewicht.

Es sei hier die Frage gestreift, was eintritt wenn die Konzentration im osmotischen Gefäß ungleichmäßig ist. Sei die Membran auch innen mit reinem Lösungsmittel gefüllt, über das die Lösung geschichtet ist. Dann werden in der Diffusionsschicht die gelösten Moleküle im wesentlichen nur von einer Seite auf das der Membran innen anliegende Lösungsmittel stoßen und ihm einen nach außen gerichteten Impuls fast gleich dem osmotischen Druck geben. Daher wird dieses Lösungsmittel einen thermischen Druck praktisch gleich dem des reinen Lösungsmittels auf der andern Seite haben und daher keine Osmose geben. Dies zeigt, daß die Osmose bei dieser Diffusion durch die augenblickliche Konzentration an der Membran gegeben ist.

Das erklärt auch, warum durch eine weite Röhre, die reines Lösungsmittel und Lösung verbindet, das erstere eben wegen der Stöße der gelösten Moleküle nur langsam durch Diffusion einströmt, während an der Membran die Einströmungsgeschwindigkeit gleich ist[1]) der unter einem äußeren Druck gleich dem osmotischen, da hier die Stöße der gelösten Moleküle von der Wand aufgenommen werden.

V. Besprechung der Fredenhagenschen Arbeiten.

Der wesentlichste Punkt, den Fredenhagen übersieht, ist die Notwendigkeit des Vergleiches der Lösung mit dem reinen Lösungsmittel bei gleichem äußeren Druck. Tut man das, dann stimmt auch das von ihm erwähnte van t'Hoffsche Gasbeispiel genau. Wenn man ein Gefäß mit H_2 unter dem Druck P hat und setzt Stickstoff vom Druck Π zu, dann muß man, um die Analogie mit der Lösung zu haben, das Gefäß mit

[1]) Dann ist nicht, wie Fredenhagen meint, der Verteilungskoeffizient zwischen Dampf und Lösung gleich eins. Er ist eins im Fall a). Die Dichte von (2) im Dampf ist gleich der in der Lösung, berechnet für den in der Lösung zwischen den Lösungsmittelmolekülen verfügbaren Raum; dieser ist aber nur ein kleiner Bruchteil des Gesamtvolumens der Lösung, und demnach ist die Konzentration von (2) in der Lösung kleiner als im Dampf.

[1]) Earl of Berkeley u. E. G. J. Hartley, Proc. Roy. Soc. A. **82**, 271, 1909.

einem Stempel versehen, der den Gesamtdruck gleich P hält. Nach dem Zusatz von Stickstoff mit kinetischem Partialdruck Π hat daher der Wasserstoff den Partialdruck $P - \Pi$ und wenn eine semipermeable Wand Verbindung mit reinem H_2 vom Gesamtdruck P gestattet, wird dieser eindringen, genau entsprechend dem Lösungsfall. Will man die Lösung entsprechend behandeln wie Fredenhagen es für das Gas beschreibt, so hängt es vom Falle ab, ob das Lösungsmittel eindringt. Sei ΔV die Volumdifferenz zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel bei gleichem Druck, also

$$P'' = \frac{\Delta V}{\varkappa} \qquad (12)$$

der Druck der nötig ist um die Lösung auf das Volum des Lösungsmittels zurückzubringen, so hängt es davon ab, ob $\Pi - P''$ positiv oder negativ ist, ob Lösungsmittel aus dem reinen Lösungsmittel unter dem ursprünglichen Druck in die Lösung strömt oder umgekehrt. Für ideale Gase ist die Differenz null.

Demnach liegt die Sache so, um die Ausdrucksweise Fredenhagens zu gebrauchen, daß der Überdruck des gelösten Stoffes einen Unterdruck des Lösungsmittels hervorruft, wenn der äußere Druck unverändert gehalten wird.

Zweitens ist die Behauptung zu besprechen, daß der Dampfdruck gleich

$$p = \frac{kTN}{V} e^{-\frac{q}{RT}} \qquad (13)^1)$$

ist. Das ist nur dann wahr, wenn man die Teilchen als Kraftzentren behandelt, und unter q die gesamte Wechselwirkung versteht, einschließlich der abstoßenden Kräfte, welche man sonst angenähert durch eine endliche Größe der Moleküle ausdrückt. Dann muß man natürlich in der Formel ein Raumintegral schreiben, das bisher noch nicht ausgewertet werden konnte. Spaltet man aber einen Teil der Abstoßungen durch den Ansatz endlicher Teilchengrößen ab, dann ist die Formel falsch. Nach der van der Waalsschen Näherung hätte man sie zu ersetzen durch

$$p = \frac{N}{V - b} kT e^{-\frac{q}{RT}}. \qquad (13')$$

1) Fredenhagen beruft sich bei Anwendung dieser Gleichung auf A. Eucken, Grundriß der physik. Chemie (4. Auflage, Leipzig 1934), S. 351. Indessen liegt hier ein Irrtum vor. Bei Eucken findet sich an Stelle des Quotienten $\frac{N}{V}$ der Faktor N_{fe}, für welchen nach S. 349 in Übereinstimmung mit (13') $\frac{N}{V-b}$ zu setzen ist.

Jäger[1]) hat allgemeiner geschrieben

$$p = p_{th} e^{-\frac{q}{RT}}, \qquad (14)$$

wo p_{th} der sogenannte thermische Druck der Flüssigkeit ist. Man sieht die Unrichtigkeit der Formel (13) sofort, wenn man von einem idealen Gas in einem Kraftfeld ausgeht (z. B. in einer Zentrifuge). Dann gilt (13). Wird aber im komprimierten Teil die Dichte so groß, daß Abweichungen vom idealen Gasgesetz eintreten, so ist sie nicht mehr wahr. Das Dampfdruckgleichgewicht ist vollständig dem Gleichgewicht eines Gases im Kraftfeld analog (nur wird hier das Kraftfeld von den Molekülen selbst geliefert), aber die Flüssigkeit ist keineswegs ein ideales Gas.

Man kann daher nur sagen, daß eine Dampfdruckänderung durch Auflösung in gewissen Fällen mit einer entsprechenden Änderung der Molekülzahl des Lösungsmittels in der Einheit des freien Raumes zusammenhängt, kann aber gar nicht ohne weitere Überlegung sagen, wie sich durch die Auflösung dieser freie Raum geändert hat. Das ist durch die Bedingung konstanten äußeren Drucks bestimmt.

Wohl hat in dieser Frage Zahlenbeispiele gegeben.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen.

Fredenhagen sagt (l. c. S. 202): „Die Herzfeldsche Annahme (von Kräften zwischen Lösungsmittel und Gelöstem) führt aber nicht zu einer Erklärung, warum die Dampfdruckerniedrigung nach dem Raoultschen Gesetz erfolgt." An der von Fredenhagen zitierten Stelle ist das Raoultsche Gesetz aus den erwähnten Annahmen abgeleitet, und daher die obige Behauptung unverständlich.

Ferner zitiert Fredenhagen (l. c. S. 197) eine Arbeit von Ullmann (1934) als Beweis für die Unterdrucktheorie. Er hat übersehen, daß diese Methode schon angewandt worden ist[2]).

Schließlich spricht Fredenhagen wiederholt (z. B. S. 325) von einer Veränderung der kinetischen Energie der Lösungsmittelmoleküle. Solange keine Quanteneffekte auftreten, hängt nach der klassischen Theorie die mittlere kinetische Energie nur von der Temperatur ab und ist unabhängig von allen Kraftwirkungen.

1) G. Jäger, Wien. Ber. **99**, 681, 860, 1890; W. Voigt, Göttinger Nachr. **18**, 341, 1896; **19**, 261, 1897; C. Dieterici, Wied. Ann. **66**, 826, 1898.

2) J. C. W. Frazer und W. A. Patrick, Zeitschrift f. phys. Chem. **130**, 691, 1927.

Washington D.C. (USA.), Catholic University.

(Eingegangen 25. August 1936.)

Über die Spannungskonstanz von Stabilovoltröhren bei Dauerbelastung.

Von Heinrich Gockel.

Zur Konstanthaltung von Gleichspannungen sind verschiedene Verfahren bekannt. Für kleinere Spannungen und hohe Stromstärken werden im allgemeinen, wenn die Verwendung von Akkumulatoren unzulässig ist, thermische Spannungsgleichhalter benutzt, die in bestimmten Brückenschaltungen eine Konstanz bis zu $\pm$ 0,025 Proz. ermöglichen. Bei höheren Spannungen, insbesondere bei der Stabilisierung von Netzspannungen für Meßzwecke sind die von der Stabilovolt G. m. b. H. hergestellten Stabilisator-Röhren ein sicheres und bequemes Hilfsmittel. Der Stabilisator besteht aus einer mit mehreren Elektroden versehenen Glimmröhre, die mit einem Edelgas gefüllt ist, und die über einen Widerstand an die zu stabilisierende Spannung gelegt wird.

Die vorliegende Arbeit untersucht die verschiedenen Betriebsbedingungen, unter denen sich bei Dauerbelastung eine möglichst hohe Konstanz der Spannungen erzielen läßt. Zur Verfügung standen mehrere Anlagen, die zum Betrieb der Schulerschen Ausgleichpendel in der Sternwarte Göttingen dienen. Die benutzten Stabilovoltröhren, Type STV 280/40, sind seit 25 Monaten ohne jede Störung in Betrieb. Um eine gute Spannungskonstanz zu bekommen, müssen die Röhren zu Anfang etwa einen Monat lang eingebrannt werden, wobei die Spannung dauernd etwas ansteigt. Solange man nur die Forderung stellt, eine Konstanz bis zu $\pm$ 1 Proz. der Spannung zu erzielen, läßt sich dies ohne weiteres mit, einer Röhre erreichen nur und weitere Faktoren sind kaum zu berücksichtigen.

Wird eine höhere Genauigkeit verlangt, so muß man eine mehrfache Stabilisierung anwenden, bei der die durch die erste Röhre stabilisierte Spannung durch eine zweite bzw. dritte Stufe nochmals stabilisiert wird, bis man die gewünschte Konstanz erreicht hat. Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, welche Genauigkeit sich dabei erzielen läßt. Zu diesem Zwecke waren verschiedene Einflüsse zu untersuchen. Und zwar:

1. Der Einfluß der Raumtemperatur.
2. Der Einfluß der normalen Netzschwankungen.
3. Die zeitliche Spannungsänderung bei Dauerbetrieb durch Alterung der Röhren.

Zur Untersuchung der einzelnen Faktoren wurden drei Versuchsanlagen mit doppelter Stabilisierung aufgestellt. Die Schaltung einer Anlage ist in Fig. 1 dargestellt. Alle drei Anlagen waren gleich dimensioniert und an dasselbe Gleichstromnetz geschaltet. Zur Glättung des Netzes lagen vor der ersten Stabilovoltröhre eine Drossel und ein Kondensator von 4 μF. Die erste Röhre arbeitete mit zwei Glimmstrecken und lieferte demnach 140 Volt stabilisierte Spannung. Von der zweiten Röhre wurde eine Glimmstrecke benutzt. Die Sekundärspannung betrug demnach 70 Volt. Vor den beiden Röhren lagen

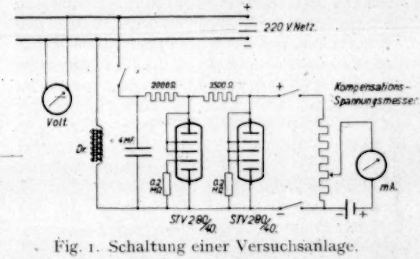


Fig. 1. Schaltung einer Versuchsanlage.

zwei Festwiderstände von 2000 bzw. 3500 Ohm. Die Belastung aller drei Anlagen blieb während der Messungen vollkommen konstant. Die benutzten Röhren waren bereits über ein Jahr gealtert. Anlage STV I und STV II waren in einem Blechkasten zusammengebaut und den normalen Temperaturschwankungen des Raumes ausgesetzt. Die Innentemperatur des Kastens wurde jeden Morgen mit einem *Hg*-Thermometer gemessen. Anlage STV III befand sich in einem Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,1° C. An allen drei Anlagen wurden 30 Tage lang jeden Morgen um 8 Uhr Spannung und Temperatur gemessen. Zur Messung diente eine unter Benutzung von Präzisionswiderständen und einem Weston-Normalelement aufgebaute Kompensationsmeßeinrichtung. Die Einrichtung gestattete eine einwandfreie Spannungsmessung bis zu 10^{-3} Volt.

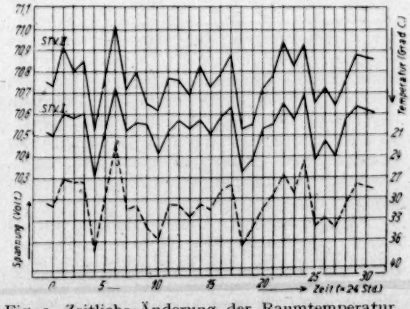


Fig. 2. Zeitliche Änderung der Raumtemperatur und der stabilisierten Spannungen.

Wie die Messungen ergaben, werden bei den doppelt stabilisierten Spannungen die größten Fehler durch Temperaturschwankungen an den Röhren hervorgerufen. Der Einfluß der Raumtemperatur soll daher zunächst festgestellt werden. Die Meßergebnisse sind in Fig. 2 graphisch aufgetragen. Die beiden oberen Kurven zeigen die stabilisierten Spannungen, die untere Kurve die Temperatur an. Man sieht deutlich den Gang der Spannung mit der Temperatur. Um den Temperaturkoeffizienten zu erhalten, wurden in Fig. 3 die Spannungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Aus dem Verlauf der beiden Kurven ergibt sich pro Glimmstrecke der Temperaturkoeffizient zu — 0,03 Volt/° C Raumtemperatur. Die eingezeichneten Temperaturen sind die Werte, wie sie unmittelbar an den Röhren gemessen wurden. Die Werte für die Zimmertemperatur liegen etwa 8° tiefer, zeigen aber im allgemeinen die gleichen zeitlichen Schwankungen.

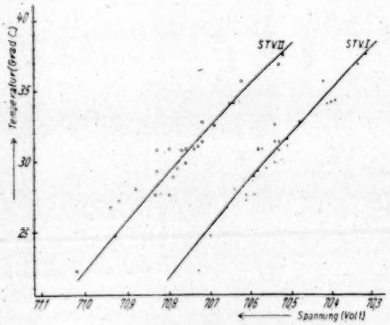


Fig. 3. Einfluß der Raumtemperatur.

Diese Ergebnisse ergeben als notwendige Bedingung für eine gute Spannungskonstanz die Ausschaltung von Temperaturschwankungen bei Feinmessungen. Bei Abweichungen der Zimmertemperatur bis zu $\pm$ 10° C würde sich z. B. sonst nur eine Konstanz bis zu $\pm$ 0,3 Volt, das sind $\pm$ 0,43 Proz., erreichen lassen. Außerdem darf sich die Belastung der Röhren nicht ändern, da ein stärkerer bzw. schwächerer Glimmstrom zwischen den Elektroden eine Temperaturerhöhung bzw. Temperaturerniedrigung mit sich bringt.

Für die weiteren Untersuchungen war es daher nötig, Anlage STV III in einen Thermostaten einzubauen. Erst dann konnten die Einflüsse der Netzschwankungen festgestellt werden, die durch Fig. 4 dargestellt sind. Die obere Kurve zeigt die STV-Spannung als Funktion der Zeit, die untere Kurve die entsprechende Netzspannung. Die Zusammenhänge sind deutlich erkennbar. Für die Schwankung der Netzspannung von 205—230 Volt ergibt sich eine Stabilisierung zwischen 66,045 und 65,980 Volt. Das bedeutet für Netzschwankungen von $\pm$ 10 Proz. eine Stabilisierung bis auf $\pm$ 0,08 Proz. Aus dem eindeutigen Verlauf der Kurven in Fig. 4 sieht man außerdem, daß die noch auftretenden geringen Schwankungen der stabilisierten Spannung nur von den Netzschwankungen herrühren. Diese kann man aber durch weitere Stabilisierung beseitigen und so die Konstanz noch erhöhen.

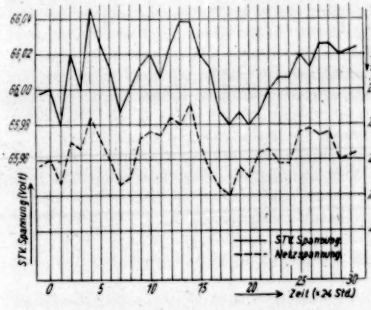


Fig. 4. Zeitliche Änderung der Netzspannung und der stabilisierten Spannung.

Die Grenze wird durch die Alterungserscheinungen der Röhre gebildet. Und damit kommen wir zum Punkt 3 unserer Untersuchungen. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Röhren nach Inbetriebnahme nach einer angenäherten Hyperbelfunktion ihre Spannungen stetig erhöhen. Nach genügend langer Betriebsdauer nähern sich die Spannungen einem Festwert, der dann beibehalten wird. Will man also eine hohe Genauigkeit erreichen, so muß man die Röhren, sofern sie neu sind, zunächst einmal so lange einbrennen, bis die tägliche Spannungsänderung unter der verlangten Fehlergrenze liegt.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Spannungsänderungen pro Tag in Prozent der Sollspannung ausgedrückt.

Diese Werte gelten für stets gleichbleibende Belastung und ununterbrochene Betriebsdauer der Röhre nach ihrer Einschaltung. Wird die Anlage einmal, auch nur für kurze Zeit, abgeschaltet, so braucht die Röhre erneut einige Tage, bis ihre Spannung wieder den Festwert annimmt. Außerdem springt fast bei jeder auch nur kurzzeitigen Betriebsunterbrechung, unabhängig von diesen stetigen Änderungen, die

Spannungsänderungen pro Tag:

Nach ... Tagen	... Proz. der Festspannung
1	0,70
2	0,27
3	0,17
4	0,12
5	0,09
6	0,065
7	0,050
8	0,037
9	0,030
10	0,025
15	0,020
30	0,010
600	0,00

Festspannung um einige Prozent. Es ist also bei Dauerbetrieb, wo Wert darauf gelegt wird, daß die einmal gemessene Spannung beibehalten wird, dafür zu sorgen, daß die Röhren nie erlöschen.

Zusammenfassung.

Es werden die Betriebsbedingungen für die Stabilisierung von Gleichspannungen durch Stabilovoltröhren bei Dauerbelastung untersucht. Als Ergebnisse werden festgestellt: Die Röhren zeigen pro Glimmstrecke einen Temperaturkoeffizienten von — 0,03 Volt/° C Raumtemperatur. Bei Feinmessungen sind daher Temperaturschwankungen auszuschalten. Bei doppelter Stabilisierung ist dann eine Konstanz von ± 0,08 Proz. zu erreichen, sofern die Netzschwankungen ± 10 Proz. nicht überschreiten. Zu Beginn der Inbetriebnahme zeigen die Röhren eine tägliche Spannungserhöhung von etwa 0,7 Proz., die nach 30 Tagen auf etwa 0,01 Proz. zurückgegangen ist. Nach 600 Tagen war keine Änderung mehr festzustellen. Bei Betriebsunterbrechungen springt die Sollspannung unabhängig von den Einbrennvorgängen um einige Prozent, ein Verlöschen der Lampen ist daher zu vermeiden.

Diese Arbeit wurde im Pendel-Laboratorium von Prof. Schuler in der Universitäts-Sternwarte Göttingen ausgeführt. Ich bin Herrn Prof. Dr. M. Schuler und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Mittel zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Göttingen, Universitäts-Sternwarte, November 1936.

(Eingegangen 25. November 1936.)

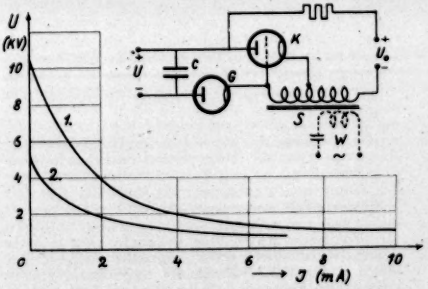
ZUSCHRIFTEN.

Eine Vorrichtung zur Erzeugung von Hochspannung aus einer Gleichstromquelle.

Von A. Piekara und J. Kryczkowski.

In Beziehung auf den von einem von uns beschriebenen „Spannungsmultiplikator" (Acta Physica Polonica **4**, 345, 1935) haben wir eine einfache Vorrichtung hergestellt, welche eine Hochspannung aus einer Gleichstromquelle liefert und dabei ohne irgendwelche bewegliche Teile arbeitet. Das Schaltschema ist in der Abbildung wiedergegeben. Eine Dreielektrodenröhre K, die mit der Spannung U_0 (100—200 V) betrieben wird, ruft in einer Selbstinduktionsspule S elektrische Schwingungen hörbarer Frequenz hervor. Die Spannungsamplitude erlangt, wegen großer Selbstinduktion der den Eisenkern enthaltenden Spule und gleichzeitig ihrer kleinen Kapazität, sehr bedeutende Werte. Diese Stromimpulse laden durch die Gleichrichterröhre G den Kondensator C auf eine Spannung U (10^3—10^4 V) auf, die von den Eigenschaften der Spule und der Röhre K und von der Betriebsstromstärke J_0 abhängt. Der Spule S kann auch mit Hilfe eines Sekundärkreises W der Wechselstrom entnommen werden.

Der Röhrengleichstromtransformator, aus dem Gleichstromnetz von 220 V betrieben, liefert, falls nicht belastet, eine Spannung von etwa 10000 V. Diese Spannung sinkt mit der Belastung. Die Abhängigkeit der Ausgangsspannung von der entnommenen Stromstärke J gibt die Abbildung wieder. Die untere Kurve ist für eine kleine Röhre TC 03/5, die obere dagegen für eine leistungsfähige Senderöhre TC 1/75 gezeichnet. Die Stabilität der



Schaltbild und Kennlinien des Röhrengleichstromtransformators (Abhängigkeit der Spannung U von der gelieferten Stromstärke J):
1. Röhre TC 1/75, $U_0 = 220$ V, $J_0 = 100$—130 mA;
2. Röhre TC 03/5, $U_0 = 220$ V, $J_0 = 70$ mA.

gelieferten Spannung wurde mit Hilfe eines Lutz-Edelmannschen Saitenelektrometers geprüft:

Während einer ½stündigen beständigen Wirkung war die gemessene Spannung (etwa 1000 V) bis auf 1 V konstant.

Es sei noch bemerkt, daß mit üblichen Radioempfängerröhren auch ziemlich gute Resultate erhalten wurden. Die Ausgangsspannungen waren jedoch, wegen der Gefahr eines Funkendurchschlags im Innern des Röhrensockels, auf wenige tausend Volt begrenzt.

Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Röhrengleichstromtransformators, insbesondere wo nur ein Gleichstromnetz zur Verfügung steht, sind zahlreich. Es soll hier nur auf die Anwendung dieses Geräts zum Betrieb der Elektronen-Oszillographen, der Geiger-Müllerschen Zählrohre, zur Untersuchung über den Kerreffekt usw. hingewiesen werden.

Rydzyna (Polen), Physikalisches Laboratorium des Sułkowski-Gymnasiums.

(Eingegangen 15. Dezember 1936.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

A. v. Buzágh, Kolloidik. Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft. 328 S. Mit 68 Abb. und 18 Tabellen. Dresden und Leipzig 1936. Th. Steinkopff. Geh. RM 15.—, geb. RM 16.50.

Durch Systematik gelingt es oftmals, ein wissenschaftliches Gebiet, welches infolge einer sehr großen Zahl von Einzeltatsachen fast unübersichtlich scheint, auf verhältnismäßig kleinem Raum übersichtlich zur Darstellung zu bringen. Der Verfasser des vorliegenden Buches, A. v. Buzágh, hat sich mit großem Erfolg dieser von seinem Lehrer Wo. Ostwald von jeher angewandten Methode bedient. Er hat damit ein Werk geschaffen, welches das Wichtigste eines großen Gebietes der physikalischen Chemie in knapper und klarer Form bringt. Das Buch gewinnt besonders durch ausgezeichnete übersichtliche Tafeln an Wert, z. B. die Übersichtstafeln: Einteilung der dispersen Systeme (S. 20), Systematik difformer Systeme (S. 21), Morphologische Haupttypen difformer Systeme (S. 68—70), Verteilungsarten disperser Systeme (S. 77—80), Systematik der radikalen Zustandsänderungen kolloiddisperser Systeme (S. 240). Es stellt eine wertvolle Bereicherung der Fachliteratur dar.

H. Carlsohn.

C. Cranz, Lehrbuch der Ballistik. Ergänzungsband. Gr.-8°. XII u. 292 S. Mit 87 Fig. und 2 Tafeln. Berlin 1936. Julius Springer. Geb. RM 36.—.

Das umfassende Lehrbuch der Ballistik von C. Cranz und einigen Mitarbeitern erschien in 5. u. 2. Auflage 1925—27 in 3 Bänden, welche die äußere, die innere und experimentelle Ballistik in großer Vollständigkeit und wissenschaftlicher Strenge behandelten. Die seitdem nicht zum wenigsten durch die allgemeine Aufrüstung bedingten Fortschritte in den Grundlagen sind in zahlreichen nicht immer leicht zugänglichen Aufsätzen und Monographien des In- und Auslandes niedergelegt und erforderten eine Ergänzung und teilweise Vertiefung des bisher gebotenen Stoffes. Diesem Zweck dient der vorliegende, unter hervorragender Mitwirkung des bekannten Kruppschen Ballistikers Prof. Dr. v. Eberhard entstandene Band. Sein Inhalt erstreckt sich zunächst auf die neueren Methoden der Hydro- und Aeromechanik für die Behandlung des Luftwiderstands außerhalb und innerhalb des Rohres unter Berücksichtigung der Lufttemperatur, der Dichteabnahme mit der Höhe und des Windeinflusses sowie der im Rohr auftretenden Verdichtungsstöße. Die Ergebnisse sind in neuen Schußtafeln zusammengefaßt, die noch immer strittige Frage der Rechtsabweichung der Geschosse beim Rechtsdrall aber nicht wieder angeschnitten.

Dagegen finden sich im zweiten Teile grundsätzliche Ausführungen über die Verbrennung und Detonation sowie ein Vorschlag zur theoretischen Lösung des innerballistischen Hauptproblems. Der dritte Teil bringt eine recht eingehende Darlegung der Theorie neuer Druck- und Geschwindigkeitsmesser nebst ihrer Anordnung und Handhabung, unterstützt von Diagrammen und Schaltungsschematen. Am Schluß findet sich eine recht instruktive Sammlung ballistischer Aufgaben mit Lösungen sowie einige mathematische Hilfssätze und vielfach gebrauchte Formeln. Es ist wohl einleuchtend, daß dieser für alle Benutzer des Hauptwerkes unentbehrliche Ergänzungsband ebenso wie die bisher erschienenen Bände keine baulichen Einzelheiten der verschiedenen Schießvorrichtungen enthält, sondern sich nur mit deren Wirkungsweise auf mechanischer und thermischer Grundlage in vorbildlicher Weise befaßt.

H. Lorenz.

F. Ferchl und A. Süßenguth, Kurzgeschichte der Chemie. 8°. V und 217 S. Mit 200 Abb. Mittenwald 1936. Arth. Nemeyer. RM 12.—, geb. RM 15.—.

Das vorliegende Buch ist die erste bebilderte Chemiegeschichte in deutscher Sprache überhaupt und verlangt schon aus diesem Grunde Aufmerksamkeit. Wie die Verfasser im Vorwort zutreffend bemerken, ist das Interesse für die Geschichte der Chemie im allgemeinen nicht sehr groß. Der ungeheure, immer noch weiter anschwellende Stoff mit seinen vielseitigen Verflechtungen läßt dem einzelnen heute zu wenig Zeit, um sich in die Geschichte dieser Wissenschaft zu vertiefen; und doch muß man beherzigen, daß man nur dann eine Wissenschaft in ihrem innersten Gehalt erfassen kann, wenn man auch das Werden und die Entwicklung ihrer Teilgebiete kennt.

Ausgehend von der Chemie im Altertum und über die chemischen Kenntnisse des Mittelalters, wird der Leser zur wissenschaftlichen Chemie der Neuzeit geführt. Die Entwicklung im 19. Jahrhundert wird mit Recht nur ganz kurz gestreift; dieser Abschnitt liegt uns ja noch sehr nahe und ist besser bekannt als die Chemie derjenigen Epochen, auf die wir bei unseren heutigen Forschungen nicht mehr unmittelbar zurückgreifen. Die Darstellung ist fesselnd und bemüht sich mit einigen Vorurteilen aufzuräumen, die der Alchimie allgemein immer noch entgegengebracht werden. Sehr eindringlich wird erfreulicherweise auf die beherrschende und meist zu wenig beachtete Rolle hingewiesen, die die deutsche Hüttentechnik für die gesamte zivilisierte Welt im 15. und 16. Jahrhundert gehabt hat, bis die Schrecken des Dreißigjährigen Krieges auch diese Blüte deutscher Kunstfertigkeit und deutschen Fleißes brachen.

Bei einem so vielseitigen Gegenstand, wie es der behandelte darstellt, kann es nicht ausbleiben, daß einige Auffassungen der Autoren auch zum Widerspruch herausfordern, ohne daß damit der günstigen Beurteilung des Ganzen Abbruch geschieht. Man wird sich kaum der Ansicht anschließen wollen, daß die Benutzung der Waage in der Chemie der theoretischen Erkenntnis des chemischen Vorganges hinderlich gewesen ist, etwa weil sie die winzigen Massendifferenzen nicht anzeigt, die mit jedem energetischen Umsatz verknüpft sind. Und wenn die Verfasser die erste organische Synthese für den geistvollen Scheele in Anspruch nehmen, der bereits 1783 die Blausäure synthetisierte, so wird übersehen, daß die Wertschätzung von Wöhlers Harnstoffsynthese von 1828 einen anderen Grund hat: Diese erregte so ungeheures Aufsehen im wesentlichen doch deswegen, weil sie ein Produkt des tierischen Stoffwechsels unter Ausschaltung jeder animalischen Tätigkeit im Laboratorium zu gewinnen erlaubte.

Besonderen Wert erhält das Buch durch die überaus zahlreichen und meist sehr gut ausgewählten Abbildungen. So wird es nicht nur der Forscher in die Hand nehmen, für den die Beschäftigung mit der Geschichte der chemischen Wissenschaft ein innerliches Bedürfnis ist, sondern auch der Hochschullehrer, der Abbildungen von Apparaten und ihren genialen Schöpfern bisweilen der heranwachsenden Generation als Beispiel und Mahnung vor Augen führen will. K. Clusius.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Redaktion E. Pietsch. Gr.-8°. Berlin 1936. Verlag Chemie G.m.b.H. Systemnummer 4: Stickstoff, Lieferung 4: *N-O-H*-Verbindungen. XV und 183 S. Mit 15 Fig. Kart. RM 33.50.

Diese Stickstofflieferung behandelt die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, also Nitroxyl, Hydroxylamin, Nitramid sowie die Sauerstoffsäuren des Stickstoffs. Daher bietet sie wohl dem Chemiker mehr wie dem Physiker. Hingewiesen sei dieser auf die physikalisch-chemisch wichtigen Eigenschaften dieser Stoffe, wie die Zerfallskatalyse des Nitramids, Kinetik der salpetrigen Säure, Lichtabsorption der Salpetersäure und die Elektronenverteilung in diesen interessanten Molekeln. Technisch ist die Gewinnung von Salpetersäure aus Stickoxyden hervorzuheben, bei deren Darstellung weitgehend von Diagrammen und diesmal auch Nomogrammen Gebrauch gemacht wurde. Es ist beim Gmelin schon selbstverständlich, daß jede Information über physikalische Eigenschaften der behandelten Verbindungen erhältlich und verläßlich ist.

Systemnummer 23: Ammonium. Lieferung 1: Element, Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Halogenen. IV und 242 S. Mit 23 Fig. Kart. 37.50.

Von dem an sich schon sehr umfänglichen Bande „Stickstoff" ist als besondere „Systemnummer" das Ammonium abgetrennt worden, und mit Recht, denn sein Verhalten ist bekanntlich ganz das eines selbständigen Elementes. Die einzige dadurch unvermeidliche Unzuträglichkeit ist, daß wasserfreies Ammoniak beim Stickstoff, seine wässerige Lösung aber beim Ammonium zu suchen ist. Neben dem wiederum hauptsächlich chemischen Inhalt des Heftes wird der Physik reiches Zahlenmaterial über die Eigenschaften der in vieler Hinsicht wichtigen Ammoniumsalze geliefert.

Systemnummer 22: Kalium. Lieferung 1: Element, Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff. V und 246 S. Mit 7 Fig. Kart. RM 38.—.

Seit Erscheinen des „Natrium" sind acht Jahre verflossen, und es war bei Arbeiten über Alkaliverbindungen stets eine schmerzliche Lücke, das „Kalium" zu vermissen. Diese wird jetzt und, wie man aus Erfahrung hoffen darf, rasch ausgefüllt. Von dem reichen und wohlgeordneten Inhalt der ersten Lieferung seien hervorgehoben: Ausführliche Behandlung unserer nationalwirtschaftlich und seit van t'Hoff phasentheoretisch wichtigen Kalilagerstätten, die Radioaktivität des Kaliums, ein Gebiet, das einer Bibliographie sehr bedurfte, Atombau und Spektrum, der Photoeffekt am Kalium, die Eigenschaften der leicht erhältlichen K^+-Strahlung und die Eigenschaften der Kalilauge.

Systemnummer 59: Eisen. Teil A: Metall und Legierungen. Lieferung 8: Mechanische und thermische Eigenschaften der Stähle usw., ternäre Systeme bis *Fe-Be-K*. XXXI und 183 S. Mit 91 Fig. Kart. RM 32.50.

Das große Eisenwerk des Handbuches nimmt hier seinen Fortgang. Nach den mechanischen und thermischen Eigenschaften gekohlten Eisens (ohne die Festigkeitseigenschaften) werden die wichtigen Systeme *Fe–C–O* und *Fe–C–N* ausführlich mit reichem Bildmaterial (ein Bild je zwei Seiten!) behandelt. Das gleiche gilt von den übrigen, nach besonderen Gesichtspunkten übersichtlich abgehandelten sonstigen ternären Gleichgewichten, von denen *Fe–Si–C* und *Fe–P–C* (Raummodell!) als wichtig erwähnt seien. Schwab.

Georg Heussel, Elementare Elektrizitätslehre. III. Teil. Das magnetische Feld. 8°. VIII und 231 S. Mit 247 Abb. Berlin 1936. Carl Heymanns Verlag. RM 6.50.

Das Heft ist gedacht als Lehrbuch zum Selbstunterricht und zur Verwendung an höheren Lehranstalten, gibt darüber hinaus wegen seines konsequenten Aufbaues und seiner exakten Behandlung des Stoffes auch dem Physiker manche Anregung. Die Erscheinungen des Magnetismus und

der Induktionsvorgänge werden an Hand teilweise neuer und einfach ausführbarer Versuche besprochen. Das elektromagnetische Feld wird als Träger aller Erscheinungen erkannt, die Auffassung von Magnetpolen und von diesen ausgehenden Fernkräften wird zurückgewiesen. Magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ und Induktion $\mathfrak{B}$ werden als Amperewindungen/cm und Voltsekunde/qcm eingeführt, die Permeabilität ist keine dimensionslose Konstante, sondern erhält die Benennung Voltsekunde/Ampere · cm. Alle Größen werden nach dem technischen Maßsystem gemessen. Da das Buch als Einführung gedacht ist, sind die mathematischen Voraussetzungen sehr gering. Die Darstellung ohne Verwendung von Differential- und Integralrechnung wurde vom Verfasser gelöst, allerdings werden die Rechnungen teilweise langwierig, und die Übersicht leidet etwas darunter; sehr nützlich wäre deshalb besonders für den Nichtfachmann eine Hervorhebung der wesentlichen Ergebnisse oder eine Übersicht am Ende des Buches. Der Inhalt ist kurz folgender: Ausgehend vom Induktionsvorgang werden zahlreiche Versuche beschrieben, welche die Abhängigkeit der erzeugten Spannung von der Änderungsgeschwindigkeit der Feldstärke, von der Induktivität der Induktionsspule, von der Bewegung der Spule im Feld und von Einflüssen ferromagnetischer Stoffe zeigen. Die Energie des Magnetfeldes wird berechnet, und die Erscheinungen im zeitlich veränderlichen Feld werden im Sinne der Maxwellschen Theorie betrachtet. Nach einer Berechnung der Gesetze in Wechselstromkreisen werden diese angewendet für Untersuchungen von elektrischen Schwingungen. Heussel zeigt mit diesem Buch, daß eine exakte Darstellung ohne umfangreiche mathematische Hilfsmittel möglich ist und widerlegt die Ansicht vieler Lehrer, welche glauben, nur durch falsche Bilder und vereinfachte Annahmen den Schülern die Vorgänge im elektromagnetischen Feld näherzubringen. W. Holzmüller.

P. Jordan, Die Physik des 20. Jahrhunderts. 8°. X und 143 S. Braunschweig 1936. Friedr. Vieweg & Sohn. RM 4.50, geb. RM 5.60.

Wir haben in Deutschland zwar viele ausgezeichnete, kurze Vorträge, aber sehr wenig ausführliche Bücher, in denen ein führender Forscher einmal eine nicht nur für den Fachmann, sondern auch für den Nichtphysiker verständliche Überschau über ein größeres Gebiet der Physik gibt. Dieses Buch bietet eine Gesamtübersicht über die Entwicklung der Grundbegriffe der Physik von Galilei bis zur Quantenphysik. Die eigentliche Absicht des Buches ist, die erkenntnistheoretischen Grundlagen der Physik darzustellen. Es ist ohne jede mathematische Formel geschrieben, und auch aus der Fülle der physikalischen Begriffe und Tatsachen ist mit pädagogischem Geschick nur das ausgesucht, was vom heutigen Standpunkt aus grundsätzlich wichtig erscheint.

Die ersten vier Kapitel bringen in großen Zügen die Grundbegriffe der klassischen Mechanik und der modernen Elektrodynamik, die Entwicklung des Atombegriffs und die wichtigsten quantenphysikalischen Erscheinungen. Alles schlicht und knapp und auch für den Laien verständlich. Im 5. Kapitel wird dann der erkenntnistheoretische Gehalt der Quantenmechanik besprochen. Es wird gezeigt, daß mit dem Sturz einer mechanistisch und kausal denkenden Physik nicht eine rationale Physik überhaupt unmöglich ist. Es wird der innere Zusammenhang der Begriffe der klassischen Physik, die aufgegeben werden müssen, erörtert, nämlich der der Stetigkeit, Ursächlichkeit, Objektivierbarkeit der Ereignisse, an deren Stelle als wichtigster neuer Begriff die Komplementarität der Eigenschaften eines Mikrogebildes tritt. Eine ganze Reihe von Beispielen machen die umwälzende Bedeutung des Neuen sehr lebendig.

Der Verfasser führt seine Absicht, alles nur persönlich Vermutete auszuschalten und nur das allgemein Anerkannte an der großen Entwicklung zu bringen, durch. Er ist allerdings dabei der festen Überzeugung, daß die positivistische Deutung des erkenntnistheoretischen Gehalts der modernen Physik unabweislich ist. Darin wird ihm trotz der Eindringlichkeit und der Kraft, mit der dieser Gedanke vertreten wird, nicht jeder zustimmen können. Sehr eindrucksvoll ist die Schilderung des anfänglichen Sieges und der schließlichen Niederlage des Materialismus; für den Verfasser bedeutet sie zugleich den Triumph des Positivismus. Dieser selbst wird sehr klar herausgearbeitet. Das Schlußkapitel basiert dann ganz auf der als notwendig empfundenen, positivistischen Grundhaltung. Es ist reichhaltig und anregend. Es beginnt mit dem noch nie glücklich gelösten Problem „Naturforscher und Philosophen". Beide pflegen sich ja gegenseitig Unkenntnis vorzuwerfen. Auch der Verfasser ist sehr skeptisch in bezug auf den Wert fachphilosophischer Arbeit für die Naturforschung: dogmatisch an älteren Vorstellungen festhaltend, steht sie meist den Fragen der heutigen Atomforschung zu fern. „Nur der Praktiker der Forschungsarbeit kann auch die erkenntnistheoretische Besinnung in fruchtbare Bahnen lenken." Es folgt „Die Liquidierung des Materialismus" mit seiner Auffassung vom l'homme machine und die Darstellung der Möglichkeiten, die nach Bohr und Jordan die Biologie aus der Quantenphysik für die Organismen nehmen kann. Der Schlußparagraph „Positivismus und Religion" unterstreicht die von Bavink betonten Gedanken, daß die moderne Physik wieder freie Bahn für eine religiöse Haltung geschaffen habe. Wegen der entgegengesetzten pro- und antipositivistischen Haltung der beiden Autoren ergeben sich aber sehr charakteristische Unterschiede.

Das Buch ist mit innerem Schwung und in einer schönen, einfachen Sprache geschrieben. Erfreuen wird jeden Fachmann die spielende Leichtigkeit und Klarheit, mit der hier schwierigste Dinge dargeboten werden. Außerordentlich angenehm berührt die gründliche und schlichte Behandlung der philosophischen Probleme und die ruhige Sachlichkeit, mit der alles nur subjektiv Empfundene zurückgestellt wird. Sicher würde man auch dies von dem Verfasser gern hören. Aber es würde vielleicht nicht so klar herauskommen, was sich bei der Erörterung aller dieser weit über das Fachmäßige hinausgehenden Probleme für den positivistischen Standpunkt mit Notwendigkeit ergibt. Mit den auf experimentellem Boden gewachsenen Gedankengebilden der heutigen Physik muß sich ja auseinandersetzen, wer künftig als Naturphilosoph etwas sagen will. Dies Buch ist ein Führer, der auch das Schwere einfach sagen kann, ohne doch über die großen Schwierigkeiten hinwegzutäuschen. Der Nichtfachmann kann alles Wichtige in dem Buch verstehen und wird es, wie der Fachkundige, mit Genuß lesen. Ein ausführliches Namen- und Sachverzeichnis erleichtert den Gebrauch des Buches. E. Zimmer.

E. März, Das Aprilwetter und seine Schauerserien. (Dissertation Leipzig). 69 S. Mit 24 Fig., 4 Tabellen und 17 Karten. Borna-Leipzig 1936. Robert Noske. RM 2.85.

Die charakteristischen Merkmale des „Aprilwetters" werden festgestellt, und typische Beispiele werden synoptisch und aerologisch untersucht. Die Zeitdifferenzen zwischen den internen Schauern stehen in multiplen Verhältnissen zueinander. Physikalisch wird dieser Rhythmus als Folge des periodischen Brandens der auf das Festland stoßenden Kaltluft erklärt, wobei durch Reibungswalzen Schauer ausgelöst werden können. Ein vom Verfasser konstruierter Schauerchronograph ist eingehend beschrieben in: Zeitschrift für Instrumentenkunde, H. 4, 1936. Fritz Müller.

W. Petersen, Schwimmaufbereitung (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, herausgegeben von Dr. R. Liesegang, Frankfurt a. M. Band XXXVI). 339 S. Mit 93 Abb. und 36 Zahlentafeln. Dresden u. Leipzig 1936. Th. Steinkopff. Geh. RM 18.—, geb. RM 19.50.

In einer Zeit, in der es erforderlich ist, die zur Verfügung stehenden Rohstoffe soweit als möglich auszunutzen und aufzuarbeiten, verdient ein Buch, welches über den Stand der Forschung auf dem Gebiet der Schwimmaufbereitung berichtet, Beachtung. Der Verfasser des vorliegenden Buches gibt in klarer und sehr anschaulicher Weise einen sehr guten Überblick über den Stand unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der Schwimmaufbereitung. Besonders ausführlich und sehr übersichtlich sind die wissenschaftlichen, insbesondere die kolloidchemischen Grundlagen behandelt und dargestellt. Diejenigen Abschnitte, welche mehr technische Angaben bringen, sind zum Teil in knappen, aber sehr guten übersichtlichen Tabellen gebracht worden. Wertvoll erscheint weiter das ausführliche Schrifttumsverzeichnis, welches demjenigen, der sich mit einem Teilgebiet näher befassen will, das Aufsuchen der wichtigeren Arbeiten sehr erleichtert. Das Buch bildet eine wertvolle Ergänzung zu dem vor einigen Jahren erschienenen Buch: Mayer und Schranz, Flotation (S. Hirzel, Leipzig 1931). H. Carlsohn.

Max Planck, Vom Wesen der Willensfreiheit. 8°. 30 S. Leipzig 1936. J. A. Barth. RM 1.50

M. Planck führt in diesem in der Deutschen Philosophischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrag die Auseinandersetzung mit der Frage der Willensfreiheit weiter, die er bereits in den Vorträgen über „Kausalgesetz und Willensfreiheit" (1923) und über „Physikalische Gesetzlichkeit" (1926) eröffnet hat. Anregend und lehrreich, selbst wo man ihm nicht zustimmt, legt der in vorbildlicher Sprache gehaltene Vortrag wiederum Zeugnis ab von dem hohen und reifen Geiste seines Verfassers.

Durch die neuere physikalische Entwicklung ist das Problem der Kausalität und damit auch der Freiheit des Willens wieder aufgerollt worden. Im Gegensatz zu vielen seiner Fachgenossen (Jordan, Eddington) nimmt indes Planck in diesem Vortrag auf die Lage in der Physik nicht ausdrücklich Bezug. Dennoch entspricht seine Stellung zur Willensfreiheit weitgehend derjenigen, die er anderwärts zu dem Indeterminismus des Naturgeschehens eingenommen hat. Hier wie dort kommt es ihm darauf an, die Kausalität festzuhalten und den Schein der Indeterminiertheit darauf zurückzuführen, daß ohne störende Eingriffe eine Beobachtbarkeit der Ursachen des Geschehens nicht möglich ist. Objektiv, d. h. für einen alles überblickenden und durchschauenden, aber völlig passiv bleibenden Geist ist unser Wille streng kausal bedingt; subjektiv betrachtet aber ist er frei; denn jede aus der Rechenschaftsablage über die Motive gewonnene Einsicht in unseren eigenen derzeitigen Stand stellt selbst ein neues Motiv dar, schafft eine immer wieder neue Situation, vor die der Wille gestellt ist, und aus der Unmöglichkeit, die schließliche Entscheidung, in die stets auch unbewußte Motive eingehen, rein verstandesmäßig aus dem gegenwärtigen inneren Zustand und den äußeren Bedingungen herleiten zu können, entspringt das menschliche Freiheitsgefühl und Verantwortungsbewußtsein.

Allein, so tief Planck schürft, sein Lösungsvorschlag bleibt doch — nach der persönlichen Überzeugung des Referenten — unbefriedigend, ja widerspruchsvoll. Er erklärt nur das Gefühl der Willensfreiheit, aber dieses Gefühl und damit auch das Verantwortungsbewußtsein, an dem Planck soviel liegt, wäre trügerisch. Sobald wir aber auch nur grundsätzlich von der objektiven Verantwortungslosigkeit überzeugt sind, verliert das Verantwortungsgefühl notwendig seinen sittlichen Ernst; auch wenn der Sprachgebrauch beibehalten wird, entwertet ihn das Bewußtsein, daß er nur fiktional wäre. Wenn wir den Menschen echter Entscheidungen für fähig und für sie verantwortlich halten, kann auch Gott sie nicht voraussehen — ein altes Problem der Theologie, wie die von ihr bejahte Freiheit mit der göttlichen Allwissenheit verträglich sei, klingt an. Aber auch diese Allwissenheit könnte nur die Unvergleichbarkeit einer unendlichen Intelligenz gegenüber der menschlichen bedeuten und wäre in dem Maße mit einer „Unsicherheitsrelation" behaftet, in dem eben der Mensch wirklich frei ist. In der Mikrophysik kann man die Unsicherheitsrelation unter Beibehaltung der strengen Determiniertheit auf die Unbeobachtbarkeit ohne störende Eingriffe zurückführen, wenngleich sich diese Deutung nicht erweisen läßt und, wie mir scheint, auch die geringere innere Wahrscheinlichkeit hat. Auf den Menschen aber kann man diese Deutung nicht übertragen, wenn anders man nicht das Urerlebnis seiner Freiheit und den eigentlichen Sinn sittlicher Forderung aufhebt. Sehr interessant wäre übrigens auch ein Vergleich der Gedankengänge Plancks mit denen, die der Philosoph M. Wentscher in einem kleinen Büchlein „Metaphysik" (1928) über die Bedeutung der Reflexion dargelegt hat.

Was Planck vor allem abhält, eine objektive Willensfreiheit anzuerkennen, geht aus den einleitenden Sätzen hervor: es ist die Meinung, daß diese Willkür bedeute und also erst recht keinen sittlichen Wert hätte. Aber so ist die Willensfreiheit von ihren Vertretern nicht gemeint: Neben der wertindifferenten, motivfreien Wahlfreiheit, ob ich mich willkürlich für rechts oder links, p oder q entscheide, erleben wir die sittliche Freiheit bei widerstreitenden, aber nicht zwingenden Motiven, an Verzweigungsstellen, in der Entscheidung für

den leichteren, aber niedrigeren, oder schwereren, aber höheren Weg. Die ist das psychologisch-ethische Problem.

Daß der Plancksche Vortrag zur neuerlichen Auseinandersetzung mit diesen letzten Fragen zwingt, zeugt nur von dem Tiefgang seiner Gedanken und der Eindringlichkeit seiner Form.

Aloys Wenzl.

F. Tölke, Besselsche und Hankelsche Zylinderfunktionen nullter bis dritter Ordnung vom Argument $r\sqrt{i}$. Gr.-8°. 92 S. Mit 3 Abb. Stuttgart 1936. Konrad Wittwer. Gebunden RM 4.90.

Unter J_{p1}, G_{p1} bzw. J_{p2}, G_{p2} verstehe man den Real- bzw. Imaginärteil der Besselschen und Hankelschen Funktion J_p, G_p der Ordnung p, letztere Funktionen betrachtet als Funktionen des komplexen Argumentes $z=x+yi=r\exp(i\varphi)$. [Die Ordnung ist gleich dem Wert des Parameters p in der Differentialgleichung $w''+z^{-1}w'+(1-p^2z^{-2})w=0$, welcher die J_p bzw. G_p genügt.] Die Tafel enthält nun für $\varphi=\frac{\pi}{4}$, d. h. $z=r\sqrt{i}$ und $0\leq r\leq 21$ mit Intervallen von 0,01, die Werte von J_{01}, J_{02}, J_{21}, J_{22}, $\frac{1}{\sqrt{2}}(J_{11}\mp J_{12})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(J_{31}\mp J_{32})$ sowie die Werte der G_{01}, ..., $\frac{1}{\sqrt{2}}(G_{31}\mp G_{32})$ auf vier Stellen. Die Tafel ist also, den Bedürfnissen der Rechenpraxis entsprechend, mehr auf enge Intervallteilung als auf große Stellenzahl hin angelegt. Daß für die ungeraden Ordnungen $p=1$ und $p=3$ nicht die J_{1j} usw. berechnet werden, sondern die $\frac{1}{\sqrt{2}}(J_{1i}\mp J_{i2})$ usw., bietet die Möglichkeit einer bequemen und dabei genaueren Berechnung auch der Ableitungen von J_{01}, J_{21} usw.; diese Ableitungen sind ja lineare, in der Einleitung zusammengestellte Kombinationen aus den Funktionen selbst. In dem genannten, der Tafel vorausgeschickten einleitenden Texte wird außerdem über das bei Berechnung der Tafel eingeschlagene Verfahren berichtet mit Angabe der für die Ermittelung der kleinen bzw. großen Funktionswerte benutzten Potenz- bzw. asymptotischen Reihen. Schließlich werden in der Einleitung wichtige physikalische und technische Anwendungen der Zylinderfunktionen besprochen, für welche die Tafel in Betracht kommt, nämlich einerseits harmonische Schwingungen in zylindrischen Körpern bei quasistationären Feldern (Beugung und Interferenz in der Optik, Temperatur- und Wärmeleitungsprobleme, Stromverteilungs- und Stromverdrängungsprobleme in der Elektrodynamik), andererseits aus der Elastizitätstheorie das Beispiel der (gelochten und nicht gelochten) Kreisplatte auf elastischer Unterlage und das der Kreiszylinderschale mit linear-veränderlicher Wandstärke.

Der Tafel ist anhangsweise eine kurze, durch ein Rechenbeispiel erläuterte Anleitung beigefügt zur Berechnung der Funktionswerte außerhalb des Tafelbereiches.

Der Druck der Tafel ist ebenso klar als übersichtlich. Bei der Bedeutung der Zylinderfunktionen für die Physik wird das gut ausgestattete Buch ein sehr erwünschtes Hilfsmittel werden.

Haupt.

NACHRICHTEN.

Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung.

Die Auerforschungsstiftung hat beschlossen, für das Jahr 1937 acht Preisausschreiben öffentlich bekanntzugeben.

Es sind folgende Preise ausgesetzt worden:

für die Lösung der Aufgabe Nr. 1 .... RM 2500.
für die Lösung der Aufgaben Nr. 2—8 je RM 1000.

Die Arbeiten, die noch nicht veröffentlicht sein dürfen, sind unter einem Kennwort einzureichen. Satzungsgemäß können auch Arbeiten, die sich nicht mit der Lösung der acht genannten Aufgaben befassen, eingereicht werden, sofern sie sich mit dem Gebiet der seltenen Erden und solchen, die damit in einem sachlichen Zusammenhang stehen, befassen.

Die Einreichung soll bis zum

30. Juni 1937

erfolgen. Alle Einsendungen und Zuschriften sind zu richten an das Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin O 17, Rotherstraße 16—19, von dem auch alle Einzelheiten zu erfahren sind.

Nr. 1: Entwicklung eines Hochleistungs-Gas-Straßengeleuchtes.
Nr. 2: Entwicklung eines Gaszünders.
Nr. 3: Angabe einer wissenschaftlich und technisch brauchbaren Methode zur Darstellung der Metalle aus der Reihe der dreiwertigen seltenen Erden.
Nr. 4: Verwendung von seltenen Erden als Katalysator.
Nr. 5: Angabe physikalischer Konstanten von reinen Metallen aus der Gruppe der dreiwertigen seltenen Erden.
Nr. 6: Beiträge zur möglichst einfachen Darstellung von reinem Ferro-Thor, Nickel-Thor und Cupro-Thor.
Nr. 7: Worauf beruht die Trübungswirkung von Zirkonoxyd und Ceroxyd, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt sind, auf Emails, und wie wird diese Wirkung durch die Zusammensetzung dieser Emails beeinflußt?
Nr. 8: Die spezifische Wirkung der seltenen Erden auf das Blutbild und das Gefäßsystem.

Ernannt: Der Dozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Gerhard Grüß zum ord. Professor der Mechanik an der Bergakademie in Freiberg, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Julius Wellstein zum ord. Professor der Mechanik an der Universität Würzburg, Dr. Willi Bielenberg zum ord. Professor für organische Chemie an der Bergakademie in Freiberg, Dr. Eugen Müller in Danzig-Langfuhr zum Dozenten für organische Chemie an der Universität Jena, der Dozent an der Universität Tübingen Dr. Felix Seidel zum a. o. Professor ebenda.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. IV. Vj. 1936: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany